ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 3 MARS 1958.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE ORGANIQUE. — *La triphényl-2.5.5 imidazolinone-4.*

Note (*) de MM. **Charles Dufraisse, Guy Rio** et **André Ranjon.**

La benzoylation cyclisante de l'$\alpha.\alpha$-diphénylglycine donne la triphényl-2.4.4 oxazolinone-5. L'ammoniac ouvre le cycle de ce corps avec formation d'α-benzamido-diphénylacétamide, que les alcalis cyclisent en l'imidazolinone. L'hydrolyse alcaline de cette dernière, dans des conditions rudes, donne de l'$\alpha.\alpha$-diphénylglycine et du N-benzhydrylbenzamide. Ces faits établissent la constitution controversée du corps.

Les études sur la photooxydation de la lophine ([1]) avaient fait apparaître, dans des conditions assez singulières, un corps doué d'une stabilité inhabituelle, pour lequel avait été suggérée la formule VIII (triphényl-2.5.5 imidazolinone-4). De premiers essais en vue de confirmer cette constitution par une synthèse suffisamment démonstrative n'ayant pas abouti, nous avons estimé qu'ils méritaient d'être poursuivis avec insistance, en raison de l'intérêt que le composé présentait, du point de vue théorique, tant par lui-même que par ses relations avec la photooxydation des imidazoles et, aussi, par son importance générale pour la physicochimie des corps de la série imidazolique. Voici, en résumé, ce qu'était l'état de la question quand nous l'avons reprise.

A. La photooxydation de la lophine (triphényl-2.4.5 imidazole), I, donne, suivant les conditions, à côté du photooxyde normal, II, un « monooxyde » qui se forme également par réduction douce du photooxyde ([1]). Le monooxyde est remarquable principalement par trois transformations qu'il subit avec une extrême facilité et avec des rendements élevés : *a.* il redonne la lophine, I, par hydrogénation; *b.* il se scinde par hydrolyse acide (acide acétique à froid) en benzile, IV *a*, et acide benzoïque (produit d'hydrolyse de la benzamidine, IV *b*); *c.* il s'isomérise, dès avant la température de 80°, en donnant un corps qui est l'objet du présent

travail. Les modes de formation du monooxyde et les deux premières de ses transformations, ont permis de lui assigner sans ambiguïté la formule III, celle d'une hydroxy-4 triphényl-2.4.5 H-4 imidazolénine, qui a été confirmée par la spectrographie infrarouge.

En contraste étonnant avec son générateur, si sensible aux agents physiques et chimiques, l'isomère du monooxyde est exceptionnellement résistant, en particulier aux actions hydrogénantes et hydrolytiques, de sorte qu'il n'a pas été possible de rattacher, par voie de transformations régulières, sa structure à d'autres qui soient connues.

Par surcroît de complication le corps a été identifié [1] à un composé préparé autrefois par Pinner [2] en condensant le benzile, IV *a*, et la benzamidine, IV *b*. Malheureusement, la formule proposée par l'auteur, V, et qui en faisait une désylidènebenzamidine, n'était pas acceptable : un corps de formule V serait fort peu stable et se scinderait facilement par hydrolyse en benzile et acide benzoïque, tout comme le monooxyde III lui-même. De plus, les nombreuses études faites depuis Pinner sur la condensation des α-dicétones et des amidines n'ont pas apporté de données utilisables pour la solution du problème.

La formule VIII, proposée pour l'isomère, n'a donc pu être basée que sur des raisons de vraisemblance. On a simplement supposé que l'isomérisation devait se ramener à une transposition de type benzilique, encore que, contrairement à celle-ci, un alcali n'y intervienne pas. A l'appui de cette structure, on a dû se contenter de son accord avec les données spectrales [1].

Le besoin se faisait donc sentir d'une synthèse plus caractéristique de la structure proposée pour l'isomérisation du monooxyde, ou que la réaction de Pinner. La condensation de l'acide benzilique, XV, ou de l'un de ses dérivés, sur la benzamidine (formules XIV), répondait bien à cette fin, en faisant ressortir la gémination des phényles et la présence d'un carbonyle voisin. Tout donnerait à penser que, vu la stabilité exceptionnelle de l'enchaînement à créer, la réaction se ferait sans la moindre difficulté. C'est ce qui ressortait, d'ailleurs, de la facile formation de structures isostères, comme celles d'oxazolinones trisubstituées, telles que XIII, avec un oxygène à la place de l'un des deux azotes, et mieux encore, celle de la μ-hydroxy gém-diphénylimidazolinone, XI *a* (ou le tautomère, diphényl-5.5 hydantoïne, XI *b*), avec un hydroxyle à la place du phényle en 2. Ce dernier corps, en particulier, a été préparé depuis longtemps par une voie similaire : simple chauffage de l'acide benzilique avec l'urée [3] (formules X, avec l'urée figurée sous sa forme iso).

B. Dans le cas présent, il n'en a pas été ainsi, car on n'a pas réussi à condenser la benzamidine avec l'acide benzilique, XV, en milieu acide ou alcalin, ni avec le chlorure d'α-chlorodiphénylacétyle, XVI *a*, ni avec

l'α-chlorodiphénylacétamide, XVI *b*. Ces insuccès, s'ajoutant aux difficultés relatées plus haut, mettaient en question la structure proposée, VIII, pour l'isomère du monooxyde.

Nous avons alors songé à utiliser les deux principales méthodes d'obtention des imidazolinones-4 substituées déjà décrites dans la littérature, méthodes qui comportent, comme matières premières, des α-aminoacides. Il s'agissait donc pour nous de l'αα-diphénylglycine, XVII *a*, l'aminoacide correspondant à l'acide benzilique, et qui provient de l'hydrolyse alcaline de la diphényl-5.5 hydantoïne, XI *b* ([4]).

Dans toutes les formules, Φ = phényle.

La première méthode, qui n'a pas abouti, consiste en la condensation directe d'un α-aminoester et de l'iminoester benzoïque ([5]), ([6]). L'ester éthylique nécessaire, XVII *b*, $C_{16}H_{17}O_2N$, F_{Inst} 50-51° [chlorhydrate, $C_{16}H_{18}O_2NCl$, F_{Inst} 198-200° (bloc d'or)], se forme par une estérification directe (éthanol et acide minéral) qui est très lente, sans doute pour une raison d'encombrement stérique.

Le chauffage de cet aminoester XVII *b* avec l'iminoester benzoïque ne conduit pas à l'imidazolinone attendue. Nous n'avons isolé que le produit de condensation trimérisante de l'un des réactifs, l'iminoester benzoïque, c'est-à-dire la triphényltriazine-1.3.5 (cyaphénine), XII.

La seconde méthode, par contre, a conduit au but. Elle avait été utilisée tout d'abord pour préparer des arylidène-5 imidazolinones-4 substituées en 2 ([7]), puis pour des imidazolinones-4 trisubstituées en 2.5.5 ([8]), ([6]), du type qui nous intéressait. Elle comporte comme réaction finale la cyclisation alcaline d'α-acylaminoamides.

Il s'agissait donc d'obtenir, puis de cycliser, l'α-benzamido-diphényl-acétamide, XVIII *b*.

La benzoylation de l'aminoacide XVII *a*, par le chlorure de benzoyle et la soude, donne un faible rendement en dérivé benzoylé, XVIII *a*, $C_{21}H_{17}O_3N$, F_{inst} 214-216°. Il se forme également, dans cette réaction, de la triphényl-2.4.4 oxazolinone-5, XIII, $C_{21}H_{15}O_2N$, F_{inst} 135-136°, qui provient de la déshydratation cyclisante du précédent. On obtient cette oxazolinone plus commodément en opérant dans la pyridine, avec un excès de chlorure de benzoyle.

L'ammonolyse de l'oxazolinone XIII, par l'ammoniac en éthanol, donne très facilement le diamide XVIII *b*, $C_{21}H_{18}O_2N_2$, F_{inst} 199-200°.

Comme la stabilité de l'imidazolinone VIII le laissait prévoir, la dernière étape de la synthèse est très facile, et donne de très bons rendements. En effet, un court chauffage du diamide XVIII *b* en solution alcaline suffit pour provoquer la cyclisation. L'identification de l'imidazolinone VIII ainsi obtenue, avec l'isomère du monooxyde III, a été faite par la détermination du point de fusion, avec épreuve du mélange, par l'analyse et par spectrographie infrarouge.

Il restait à expliquer pourquoi la benzamidine résistait à la condensation en imidazolinone avec divers dérivés de l'acide benzilique et, spécialement, avec l'acide libre lui-même, contrairement au comportement de son analogue, l'urée (X → XI). Le fait est dû à la sensibilité du réactif, qui se transforme trop facilement (benzonitrile, cyaphénine, XII). Pour réussir, il fallait s'adresser à une réaction qui puisse s'accomplir à température peu élevée, ou bien, mieux, qui ne fasse pas intervenir la benzamidine, comme celle qui a finalement abouti.

C. Ayant montré par la voie de la synthèse la présence, dans la structure étudiée, de l'enchaînement de l'acide benzilique, nous avons éprouvé le besoin de compléter la démonstration par la voie inverse, par la dégradation, et, à cette fin, de revenir sur les essais de scission hydrolytique.

La stabilité de l'imidazolinone VIII, qui est sans commune mesure avec celle de son isomère, le monooxyde III, surpasse également de beaucoup celles des corps imidazolinoniques analogues.

En particulier, l'imidazolinone-4 uniquement diphénylée en 5.5, sans substituant en 2, VI, est hydrolysée après quelques heures de reflux de sa solution dans la soude à 20 % ([9]). Le composé phénylé en 2 et, non plus diphénylé en 5.5, mais diméthylé, VII, commence déjà à libérer de l'ammo-

niac au bout de quelques minutes d'ébullition avec de la soude à 10 % [8].

Or, l'imidazolinone VIII n'est que partiellement transformée, 50 % environ, par un chauffage d'une quarantaine d'heures à 125° en autoclave avec de la soude à 20 %. Pour avoir une hydrolyse complète, il a fallu porter la température jusqu'à 165° et la maintenir plus de 15 h. De cette réaction, on a retiré, outre l'acide benzoïque, de l'$\alpha\alpha$-diphénylglycine, XVII *a*, et du N-benzhydrylbenzamide, XIX, provenant manifestement de la décarboxylation du dérivé N-benzoylé, XVIII *a*, de l'aminoacide précédent. Ainsi, au lieu du benzile, IV *a*, que donnait par scission hydrolytique le monooxyde de lophine, III, son isomère donne un dérivé de l'acide benzilique, justifiant l'hypothèse qui assimilait l'isomérisation à une transposition benzilique.

D. Un dernier point reste en suspens : c'est la cause de la stabilité anormale de la triphényl-2.5.5 imidazolinone-4, VIII, que son caractère dihydroimidazolique aurait dû sensibiliser, au contraire, aux actions chimiques, l'hydrolyse entre autres.

On peut supposer que cette passivité est due, pour une part, à la résonance de l'enchaînement O=C—N=C—NH, qui s'étend au phényle en 2; la formule VIII *b* représente une des formes mésomères. La présence des deux phényles géminés en 5.5, qui gênent stériquement l'attaque nucléophile du carbonyle en 4, contribue à la stabilité.

On pourrait aussi, il est vrai, considérer l'imidazolinone sous sa forme tautomère IX; la résonance serait alors limitée à la fonction O=C—NH (formule IX *b*). Cette forme tautomère semble ainsi correspondre à une structure moins stable que la précédente; elle est donc moins probable.

Il est remarquable que l'oxazolinone isostère, XIII, qui possède un atome d'oxygène en place du NH de la formule IX précédente, et qui ne peut posséder de forme tautomère, est bien moins stable que l'imidazolinone, puisqu'elle réagit très facilement avec une base faible comme l'ammoniac. Dans ce cas également, la résonance ne concerne que le carbonyle et l'oxygène hétérocyclique (formule XIII *b*), mais elle est encore moins prononcée que pour la formule IX de l'imidazolinone, car l'oxygène a moins tendance que NH à acquérir une charge positive.

Une autre particularité remarquable est le gros appoint à la résistance du noyau de l'imidazolinone qu'apportent les phényles géminés, comme le montre leur remplacement par deux méthyles, VII.

En somme, la cause de la stabilité inattendue de la triphényl-2.5.5 imidazolinone-4, VIII, reste assez mystérieuse.

(*) Séance du 24 février 1958.

(1) CH. DUFRAISSE et J. MARTEL, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 457.

(²) PINNER, *Die Imidoäther und ihre Derivate*, Berlin, 1892, p. 176; *Beilstein*, **9**, p. 281 et 284.

(³) H. BILTZ, *Liebigs Ann.*, **368**, 1909, p. 225.

(⁴) R. DUSCHINSKY, U. S. P. 2.593.860, *Chem. Abstr.*, 1953, p. 1190 *g*.

(⁵) H. FINGER, *J. Prakt. Chem.*, (2), **76**, 1907, p. 93; H. FINGER et W. ZEH, *ibid.*, **82**, 1910, p. 50.

(⁶) A. KJÆR, *Acta chem. Scand.*, **7**, 1953, p. 889.

(⁷) E. ERLENMEYER et al., *Berichte*, **33**, 1900, p. 2036; *Liebigs Ann.*, **337**, 1904, p. 271, 283 et 294.

(⁸) E. MOHR, *J. Prakt. Chem.*, (2), **81**, 1910, p. 49.

(⁹) H. BILTZ et K. SEYDEL, *Liebigs Ann.*, **391**, 1912, p. 215.

GÉOLOGIE. — *Existait-il une communication, vers la fin du Jurassique, entre les lagunes purbeckiennes du Jura et celles, récemment mises en évidence, dans les régions provençales.* Note de M. **LÉON MORET**.

Les récents sondages de recherche de pétrole dans le bassin de Valence (Drôme) ont fourni, dans la localité de Montmiral, un jalon de Purbeckien jurassien, le plus méridional connu à ce jour, qui permet de proposer une hypothèse concernant la communication, par la bordure orientale du Massif Central, entre les lagunes du Jura et les lagunes provençales, dont les faciès, à cette époque, sont presque identiques.

La grande phase d'émersion qui termine le Jurassique dans une partie de l'Angleterre, le Nord de la France et le Jura, a été caractérisée par des dépôts d'eau douce ou même lagunaire correspondant à l'étage Purbeckien et faisant généralement suite aux formations coralliennes du Portlandien qui témoignaient déjà d'un exhaussement local du fond marin.

Vers le Sud, j'ai montré que la lagune jurassienne atteignait la rive droite de l'Isère près de Voreppe où affleurent, dans la localité de La Buisse et au-dessus des calcaires portlandiens coralligènes dits de l'Échaillon, des calcaires blancs à Clypéines et Foraminifères, des calcaires à Characées, dans lesquels viennent s'interstratifier des brèches à cailloux noirs et multicolores et des bancs de marnes vertes si caractéristiques des faciès purbeckiens du Jura. Ces formations semblent d'ailleurs passer ici dans les calcaires blancs zoogènes à Nérinées et *Natica leviathan* de l'Infravalanginien (marbre bâtard) [1].

Dans la même région, sur la rive gauche de l'Isère qui fait face à la localité de Voreppe, les belles falaises calcaires récifales de l'Échaillon sont directement recouvertes par les sédiments marins néritiques du Valanginien inférieur, mais ici sans intercalation de Purbeckien. Les faciès récifaux disparaissent d'ailleurs assez rapidement vers le Sud, dans les chaînons bordiers du Vercors et sont remplacés par les calcaires sublithographiques à Radiolaires et Calpionelles du Tithonique, témoignant

ainsi d'une obliquité des faciès par rapport aux directions structurales alpines.

D'autre part, il est maintenant prouvé que les faciès purbeckiens ont mordu sur les régions subalpines puisque, dans les environs d'Annecy, l'extrémité Nord du Semnoz permet d'observer dans les grandes carrières de pierre à chaux de Vovray, des passées de calcaires à *Chara* et Clypéines, ainsi que des marnes vertes à la base du marbre bâtard, très semblables aux complexes de La Buisse ([2]).

Enfin, des influences purbeckiennes ont été signalées, depuis, jusqu'en Suisse et même dans les nappes helvétiques, soulignant ainsi la remarquable extension d'un faciès longtemps considéré comme essentiellement caractéristique du domaine jurassien.

Au Sud du parallèle de Grenoble, et la greffe corallienne de l'Échaillon étant mise à part, partout (notamment sur les bordures orientale et occidentale du Vercors) le passage du Jurassique au Crétacé s'effectue par des couches marines à Ammonites; il en est de même dans le Diois et les Baronnies (fosse vocontienne). On sait également que des faciès marins bathyaux analogues se rencontrent jusque sur la rive droite du Rhône, depuis Crussol jusque dans la Haute Ardèche, aux Plateaux des Gras, où la limite des affleurements jurassiques qui abordent le Cristallin du Massif Central est formée de calcaires profonds tithoniques, accusant ainsi la grande avancée des mers sur la bordure orientale de cette vieille région, en partie émergée à l'époque. On était donc fondé à croire que les lagunes purbeckiennes du Jura se terminaient à Voreppe.

Pour retrouver des faciès comparables aux faciès récifaux et purbeckiens du Jura, nous savons maintenant qu'il faut atteindre la Provence (Bouches-du-Rhône, Var, Alpes-Maritimes). Dans toute cette zone en effet, le Jurassique supérieur se termine par les fameux calcaires blancs dont la base, franchement récifale, est séparée des assises calcaires superposées, par un horizon de marnes vertes. C'est là, dans ces couches limites, aux environs de Toulon et au Plan d'Aups, que les recherches de J. Pfender ont mis en évidence des influences purbeckiennes certaines : calcaires à Clypéines et Characées, calcaires à spicules de Spongiaires d'eau douce, calcaires à *Cypris*, etc. ([3]). De plus, les calcaires blancs supérieurs ont fourni un échantillon de la grosse *Natica leviathan* du marbre bâtard infravalanginien.

Plus récemment, Mlle Denyse Mongin, étudiant les calcaires blancs coralliens du Mont-Rose de la Madrague, au Sud de Marseille, y découvrait des calcaires pétris de Clypéines ainsi que *Natica leviathan* (*Ampullina leviathan*) et sous un faciès analogue à celui de l'Infravalanginien de La Buisse, du Salève et du Jura ([4]).

Plus à l'Est, dans les régions du Bas Verdon et du Plan de Canjuers,

la partie supérieure des calcaires blancs renferme, çà et là, des faciès à cailloux noirs anguleux d'affinité purbeckienne. Toutefois, l'analyse micrographique de ces roches ne m'a pas encore permis d'y mettre en évidence la moindre trace organique intéressante.

En revanche, plus à l'Est encore, dans les Alpes-Maritimes (vallée du Paillon, environs de Gorbio), M. Gignoux et moi-même, avons signalé en 1937 ([5]) un très beau Purbeckien au sommet des calcaires blancs portlandiens, montrant tout le cortège des formations jurassiennes de cette époque (calcaires à Clypéines et *Chara*, brèches multicolores, marnes verdâtres grumeleuses à petits Gastropodes, surmontées de calcaires à Foraminifères et *Natica leviathan*).

Il est donc incontestable que de vastes lagunes d'eau douce ou saumâtre se sont installées en Provence, de Marseille à Menton, vers la fin du Jurassique, tandis que se développait, dans des régions plus septentrionales, la grande lagune symétrique du Jura classique.

Dès lors, une question se pose inévitablement. Ces lagunes, si comparables du point de vue de leurs faciès lithologiques et de leurs conditions physiques et biologiques, ont certainement dû communiquer entre elles, mais par où ?

Nous pouvons déjà affirmer que de telles communications n'étaient pas possibles par la région rhodanienne, le Diois ou le Vercors, puisque, ainsi que nous l'avons vu, les mers du Tithonique et du Crétacé inférieur y ont accumulé des sédiments vaseux uniquement marins, et que ceux-ci se retrouvent jusque sur la bordure orientale du Massif Central, au moins entre Crussol et les Plateaux des Gras. Il en serait de même pour les régions subalpines, au Nord de Nice, la zone des affleurements jurassico-crétacés passant par Castellane, la région Digne-Sisteron et le Gapençais ne comportant que des faciès marins à Céphalopodes.

Or, grâce à la campagne de sondages entreprise par la Société des Pétroles de Valence (S. P. V.), et encore en cours, nous possédons à l'heure actuelle de précieux renseignements stratigraphiques sur les séries mésozoïques profondes de la région molassique de la Basse Isère. Nous n'en retiendrons ici que ceux concernant le passage du Jurassique au Crétacé.

C'est ainsi qu'à Saint-Lattier, ce passage se fait d'une manière continue par des faciès dauphinois marno-calcaires à Calpionellides; en revanche, dans le sondage de Montmiral, plus externe, le Jurassique supérieur est corallien et passe au Valanginien néritique par l'intermédiaire d'un Purbeckien nettement caractérisé (faciès à Charophytes et Clypéines) ([6]).

Et l'on remarque immédiatement que ce jalon purbeckien jurassien, le plus méridional de tous ceux reconnus jusqu'ici, prolonge la ligne des affleurements de La Buisse, du Jura méridional ([7]), ainsi que ceux du

Salève et même de l'extrémité Nord du Semnoz aux portes d'Annecy, limitant ainsi vers l'Est la grande lagune purbeckienne du Jura.

Comme, d'autre part, la répartition des faciès semble obéir ici à une orientation varisque Sud-Ouest-Nord-Est, je partagerais très volontiers l'opinion de MM. Germain et Demaison qui estiment que les structures du socle hercynien profond (qui, plus au Nord, se manifestent dans le seuil Vienne-La Verpillière) ne sont pas étrangères à cette répartition et que leur influence se serait effectivement fait sentir au cours de la sédimentation mésozoïque.

Si maintenant nous prolongeons, vers le Sud-Ouest, la limite orientale des lagunes purbeckiennes de la Basse Isère (limite qui, je le répète, passe entre Saint-Lattier et Montmiral dans le bassin de Valence, entre l'Échaillon et La Buisse plus au Nord), nous tombons en plein Massif Central, donc au-delà des affleurements de Jurassique marin (Tithonique) de Crussol et des Gras, et dans une zone où la couverture mésozoïque du Cristallin a été complètement déblayée par l'érosion. Si une communication a pu exister entre les lagunes jurassiennes et celles de la Basse Provence, elle n'a dû passer que par là, mais sans que nous puissions, dans l'état actuel des choses, l'affirmer.

Néanmoins, cette hypothèse pourrait être étayée par les remarques suivantes. En effet, poursuivant l'examen des affleurements de Jurassique supérieur qui bordent le Cristallin des Cévennes vers le Sud-Ouest, nous constaterons que, dans le Gard et l'Hérault, à l'Ouest d'une ligne Nîmes-Montpellier, ce terrain y a repris un faciès nettement récifal (affleurements du Bois de Valène, du Bois de Moinier et de la Sarranne, etc.). Ces noyaux récifaux, actuellement séparés par l'érosion, devaient être autrefois en continuité pour former une zone récifale unique de direction Nord-Nord-Est-Sud-Sud-Ouest, dont la faune est très comparable à celle des formations récifales de même âge de l'Échaillon et du Salève ([8]). Ces récifs languedociens, qui correspondent à un relèvement notable du fond marin, donc à la possibilité de lagunes (la chose serait à vérifier), se montrent par ailleurs dans le prolongement de ceux de la Basse Provence, sur la rive gauche du Rhône, dont nous avons signalé plus haut les faciès récifaux et purbeckiens.

Il est donc permis de supposer que, vers la fin du Jurassique, un long récif-barrière comprenant les affleurements du Salève, du Semnoz-Nord, de La Buisse-Échaillon ([9]), de la Basse Isère (sondage de Montmiral), ceinturait un haut fond ou même une terre émergée plus occidentale. Mais, à partir de la région de Valence, où les affleurements mésozoïques ont disparu, cette barrière devait passer au-dessus du Massif Central et des Cévennes, au-delà de la limite d'érosion formée par le Tithonique marin de Crussol et des Gras, pour rejoindre les récifs du Gard et de l'Hérault

installés en lisière du vieux massif de la Montagne-Noire. Il est d'ailleurs fort probable que ces récifs devaient se raccorder, vers l'Est, et par delà le delta rhodanien, avec ceux de la rive gauche, qui s'étendaient jusqu'à Menton, pour compléter la ceinture d'un hypothétique continent Corso-Sarde. Cette continuité paléogéographique étant établie, rien n'empêche d'admettre la continuité, dans le temps, des conditions stratigraphiques et tectoniques qui ont abouti à la formation des lagunes purbeckiennes, et même localement à la persistance de ce faciès jusque dans le Crétacé inférieur.

(1) L. MORET, *Existence du Purbeckien dans les chaînes jurassiennes des environs de Voreppe* (A. F. A. S., Lyon, 1926).
(2) L. MORET, *Trav. Labor. Géol. Grenoble*, 17, 1933.
(3) J. PFENDER, *C. R. Som. Soc. Géol. Fr.*, 21 juin 1937.
(4) P. MARIE et D. MONGIN, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 6e série, 7, 1957, p. 401.
(5) M. GIGNOUX et L. MORET, *C. R. Som. Soc. Géol. Fr.*, 24 mai 1937.
(6) Ces renseignements m'ont été très libéralement fournis par M. Demaison, géologue en chef de la S. P. V. On trouvera d'ailleurs une excellente coordination des renseignements fournis par ces sondages dans l'article suivant : CL. GERMAIN et G. DEMAISON, *Trav. Labor. Géol. Grenoble*, 34, 1958.
(7) L. MORET et A. PACHOUD, *C. R. Som. Soc. Géol. Fr.*, 1er mars 1948.
(8) YIN TSAN-HSUN, *Trav. Labor. Géol. Lyon*, 17, Mém. n° 14, 1931.
(9) J. REMANE, *Trav. Labor. Géol. Grenoble*, 34, 1958.

MYCOLOGIE. — *Déterminisme de la formation des carpophores et des sclérotes dans la culture du* Psilocybe mexicana *Heim, Agaric hallucinogène du Mexique, et mise en évidence de la psilocybine et de la psilocine.* Note de MM. **ROGER HEIM, ARTHUR BRACK, HANS KOBEL, ALBERT HOFMANN** et **ROGER CAILLEUX.**

Dans le but de soumettre à une étude chimique les principes actifs des Champignons hallucinogènes, utilisés depuis la période précortésienne par certaines tribus d'Indiens du Mexique central à des fins divinatoires, et recueillis précédemment par V. P. et R. G. Wasson (1) et par l'un de nous (R. H.) qui les a d'autre part caractérisés, décrits et nommés (2), nous devions tout d'abord nous procurer en quantité suffisante un matériel de base actif. Or ces Agarics ne croissent dans la nature que durant une période limitée, en quantité réduite et dans des habitats particuliers et peu accessibles. Cependant, la culture pure de six espèces différentes de ces champignons, cueillis par l'un de nous (R. H.) au cours d'une expédition au Mexique, faite en 1956 en compagnie de R. G. Wasson, a pu être réalisée aseptiquement à partir des spores et de la chair, d'abord sur maltéa gélosé, à 2 %, et elle a conduit à la mise au point d'une méthode semi-industrielle de culture sur composts naturels et stériles, mais en conditions septiques (3).

Le *Psilocybe mexicana* Heim ayant donné les meilleurs résultats, c'est sur cette espèce qu'on a entrepris d'abord, par ce mode de culture à grande échelle, les essais visant à obtenir en notable quantité la matière de base à action hallucinogène, une expérience tentée par l'un de nous ([4]) ayant alors montré la persistance de cette propriété dans les carpophores cultivés.

Nous avons procédé par la suite de deux façons différentes : 1° par culture de carpophores sur milieux naturels, au Laboratoire de Cryptogamie du Muséum National d'Histoire Naturelle, à Paris; 2° par culture *in vitro* sur milieux artificiels, en conditions aseptiques, produisant mycélium et sclérotes, au Laboratoire de Recherches de Chimie pharmaceutique Sandoz, à Bâle.

Obtention de carpophores de Psilocybe mexicana. — Le procédé de culture sur composts a été précédemment, mais succinctement décrit ([3]). Ajoutons que la paille de blé fermentée, utilisée, ayant atteint l'état où les fibres se séparent naturellement, puis lavée abondamment, est répartie dans les terrines au fond desquelles un drainage est ménagé au moyen de sable à bâtir. Après stérilisation, le compost est ensemencé à partir de mycélium cultivé en tubes, puis placé à 24-27° durant deux semaines. Ensuite, il est revêtu d'une couche très mince de grains calcaires constituant une couverture poreuse et discontinue. Enfin, les terrines sont soumises à 21-22°, à la lumière solaire diffuse, à un bassinage journalier d'eau et à une faible aération. Les premières fructifications apparaissent au bout de 4 à 5 semaines après l'ensemencement. Le développement complet des carpophores exige 4 à 8 jours. Un mélange de débris de feuilles et tiges de maïs, ou encore de chaumes de graminées sauvages, a été également utilisé avec succès. Cette méthode a conduit à la mise en évidence de souches et de mutants différents, ayant acquis ainsi des caractères distincts stables : morphologiques, ontogéniques, micrographiques (vigueur, taille, profil du chapeau, couleurs, adhérence au support, vitesse et sens de maturation des lames, dimensions sporales) ([3]). Elle a permis d'atteindre un rendement moyen, par terrine, de 12,10 g (souche n° 1), 13,95 g (n° 13), 15,20 g (n° 14), ce qui correspond à 2 g environ de substance sèche. Nous avons pu établir, au cours d'expériences personnelles, que 32 exemplaires frais (18 g) (R. H.) ou 2,4 g de carpophores secs (A. H.), obtenus dans ces conditions, provoquent les mêmes effets hallucinogènes qu'une trentaine de champignons sauvages et vivants. Par cette méthode, 400 terrines ont été ensemencées à partir des souches n°s 1, 13 et 14 et ont produit 800 g de carpophores secs. Le revêtement des composts offrait, surtout avec la souche n° 14, la présence abondante de coussinets ouatés (*fig.* 1), rarement de masses sclérotiques de consistance ferme (*fig.* 3), parfois, avec les trois souches, de sclérotes vrais en profondeur (*fig.* 2). Ces sclérotes comportent un revêtement de filaments colorés, étroits mais

irréguliers (de 1,5 à 4 μ de large), fréquemment bouclés et à membrane épaisse, et leur chair est constituée d'un entrelacs de grosses cellules allantoïdes, de 11-30 μ de large, renfermant de grandes vacuoles riches en précipitations de diverses tailles.

Culture in vitro *du* Psilocybe mexicana; *production de sclérotes.* — Cette culture sur milieux artificiels a révélé un comportement inattendu du champignon : sur milieu riche, il ne forme en effet sur le couvert mycélien aucun carpophore, mais seulement des sclérotes. Pour définir ce comportement de façon quantitative, on a ensemencé en série des milieux de culture à concentrations décroissantes par dilutions successives, à partir, soit du moût de bière d'une teneur initiale de 17 % en substance sèche, soit d'une solution d'extrait de malt à 17 % (maltéa Moser). On a pris comme facteur de dilution de la série géométrique de concentrations $\sqrt[5]{10}$ = environ 1,6. On a ajouté à chaque degré de concentration 1,5% de gélose, réparti les milieux en tubes, stérilisé à 108° durant 25 mn et ensemencé avec du mycélium de *Ps. mexicana* (souche n° 13). L'incubation a été effectuée à la lumière du jour, à températures différentes. On a obtenu, à 20, 22 et 24°, les mêmes résultats (tableau I) à partir des deux séries de cultures (moût de bière et maltéa).

TABLEAU I.

Concentration en moût de bière ou extrait de malt (% de substance sèche).	Formes de croissance du *Psilocybe mexicana* (souche n° 13) après quatre semaines d'incubation.
17,0 11,0	Mycélium compact, abondant, de couleur grise; pas de sclérotes, pas de carpophores; parfois des arthrospores
7,0 4,5 2,7	Mycélium blanc avec *sclérotes*, maximum distinct à 4,5 %; pas de carpophores
1,7 1,1	Mycélium blanc; formation faible, décroissante de sclérotes; primordiums abondants et débuts de la formation de carpophores, incomplète cependant et sans sporulation
0,70 0,45 0,27 0,17	Mycélium blanc, toujours plus mince; disparition des sclérotes; *carpophores normaux*, avec ouverture du chapeau et sporulation, maximum distinct à 0,45 et 0,27 %

Aux concentrations très élevées, il se constitue seulement une couverture compacte de mycélium, puis vient un domaine de concentrations où se forment les sclérotes; à une dilution plus poussée, ceux-ci disparaissent et l'on parvient ainsi aux concentrations où croissent les carpophores normaux, mûrs et sporulants. Dans le domaine intermédiaire, la formation de carpophores est incomplète : ils n'ouvrent pas leur chapeau ni ne

PLANCHE I.



Culture du *Psilocybe mexicana* Heim.

Fig. 1. — Coussinets mycéliens apparus en surface sur compost pailleux (× 2/3).

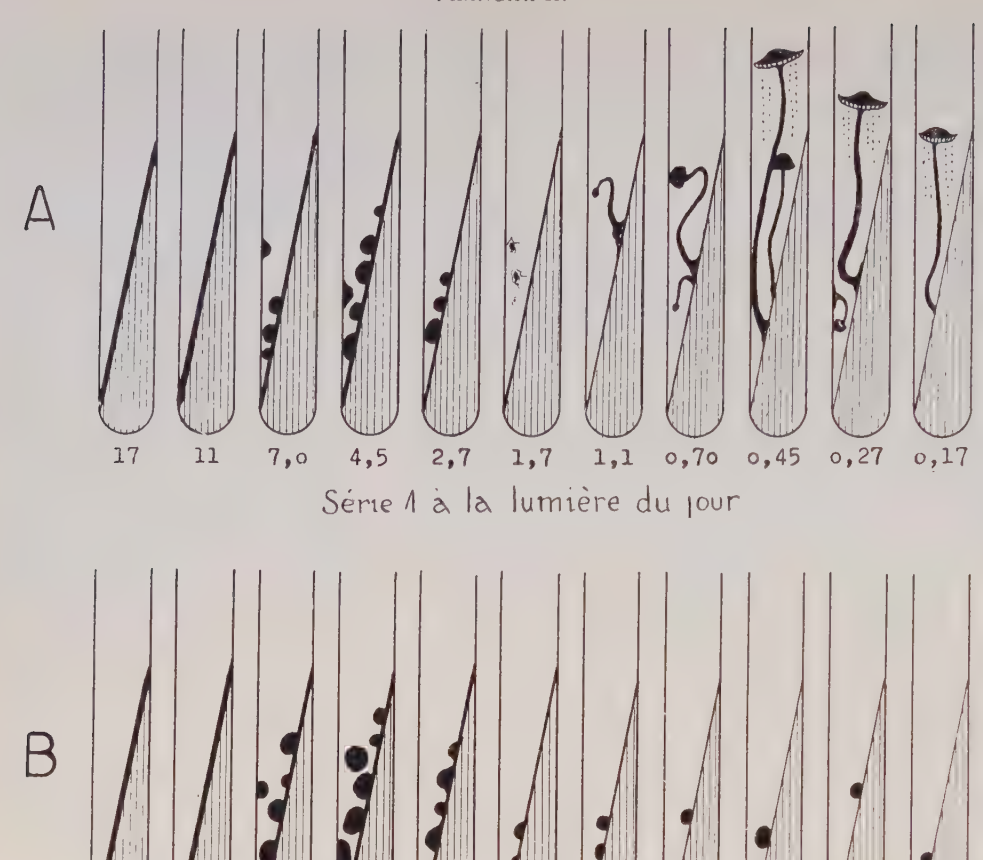
Fig. 2. — Un carpophore, obtenu sur compost pailleux, lié à un sclérote apparu en profondeur (× 2).

Fig. 3. — Masse sclérotique en surface sur compost pailleux (gr. nat.).

Fig. 4 et 5. — Sclérotes obtenus en fioles de Fernbach sur solution de moût de bière à 4 % de matière sèche (fig. 4 : × 2/3 ; fig. 5 : × 2/5).

Fig. 6. — Utilisation de pièces de porcelaine selliformes permettant, par agitation rotatoire, la fragmentation du revêtement mycélien (× 1/2).





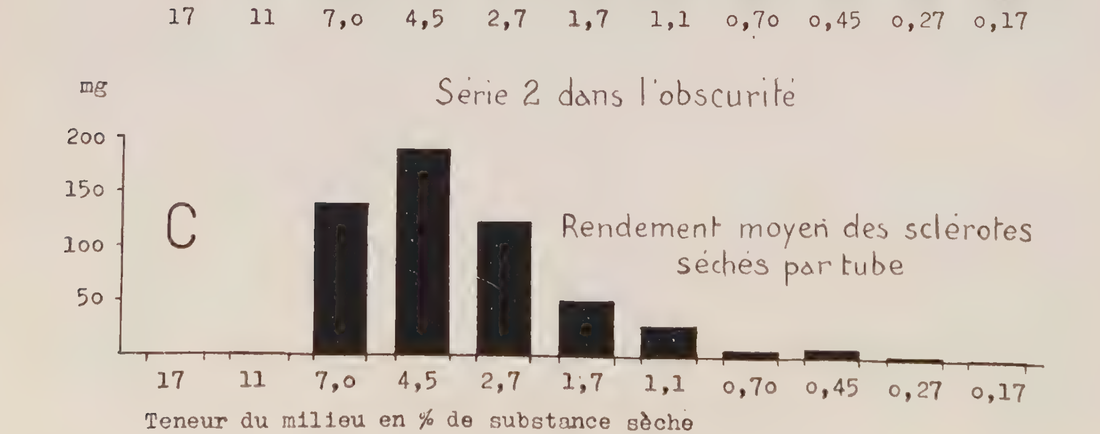


Fig. 7. — Schéma des formes de croissance caractéristiques que produit le *Psilocybe mexicana* (souche n° 13) dans une série de concentrations (11 tubes inclinés à gélose), après incubation de quatre semaines : à la lumière du jour (A) et à l'obscurité (B). L'épaisseur du trait oblique donne une mesure de l'épaisseur du mycélium. La rangée « lumière du jour » montre, à gauche le domaine des sclérotes, à droite celui des carpophores, avec leurs maximums respectifs, et, entre eux, celui propre seulement aux primordiums. La rangée « dans l'obscurité » montre qu'il se forme quelques sclérotes, au lieu de carpophores, avec un maximum faible à 0,45 %. Les rendements en sclérotes de la série « dans l'obscurité » sont portés graphiquement en C.

forment de spores; le stipe est le plus souvent recourbé. Après peu de temps, ces carpophores deviennent bleus, s'atrophient et dépérissent. On savait déjà, par la culture sur compost, que la lumière du jour est absolument indispensable pour l'apparition de carpophores. Les essais en tube sur malt conduisent à la même constatation. En effet, si une série, à concentrations étagées, est placée, non à la lumière du jour, mais à l'obscurité, il ne se forme pas de carpophores, même dans les milieux dilués, mais seulement des sclérotes. La planche II montre deux séries d'essais parallèles à concentrations de 17 à 0,17 %, après incubations respectives à la lumière du jour et à l'obscurité.

Il est remarquable de constater à quelles concentrations basses du milieu la fructification se produit encore. Si l'on maintient les cultures durant un temps très long, 6 à 12 semaines, on peut parfois observer encore la fructification à des teneurs jusqu'à 3 % alors que le milieu nutritif est déjà épuisé.

Ainsi, ces observations nouvelles permettent de réunir, par la formation de sclérotes, une quantité de matériel beaucoup plus grande qu'en visant à obtenir des carpophores. Elles montrent de plus que la production de sclérotes par incubation dans l'obscurité est nettement plus abondante qu'à la lumière du jour, aux mêmes conditions. Le tableau II indique les rendements en sclérotes séchés réalisés sur moût de bière gélosé, dans une série de concentrations (dix tubes inclinés à 12 ml), après une incubation de 76 jours dans l'obscurité à 24°.

TABLEAU II.

Concentration en moût de bière (% de substance sèche).	Rendement en sclérotes séchés (g).	Concentration en moût de bière (% de substance sèche).	Rendement en sclérotes séchés (g).
17	0	1,1	0,30
11	0,01	0,70	0,08
7,0	1,40	0,45	0,10
4,5	1,90	0,27	0,05
2,7	1,24	0,17	0,03
1,7	0,55		

Après ces résultats, la culture du champignon a été réalisée à grande échelle dans des ballons de Fernbach, avec des solutions d'extrait de malt ou de moût de bière, et aux conditions auxquelles il produit les sclérotes. Dans les solutions sans gélose, le champignon se dépose au fond de la culture et ne parvient que de façon irrégulière à former un revêtement. Nous avons appliqué une technique précédemment décrite [5], avec addition de 0,2 % de gélose, qui permet d'obtenir une croissance rapide sur revêtement mycélien continu. Il est nécessaire pour la formation des

sclérotes d'ajouter un sel de fer en petite quantité; des essais ultérieurs ont indiqué que l'addition d'autres sels minéraux encore et de « cornsteep-liquor » est favorable au développement.

Pour ensemencer de grandes quantités de milieu de culture, on doit préparer une suspension mycélienne convenable du champignon, qui ne forme pas de conidies. Nous avons observé toutefois, mais irrégulièrement, à fortes concentrations, des arthrospores, donnant un aspect poudreux à la culture. La suspension destinée à l'ensemencement doit donc être préparée par fragmentation du revêtement mycélien que nous avons pu réaliser, par adjonction au milieu, en Erlenmeyer, de pièces de porcelaine selliformes (*fig.* 6), les procédés habituels ne permettant pas la division du couvert compact de mycélium. On stérilise le tout à l'autoclave. Après ensemencement et incubation, le mycélium superficiel, par les arêtes vives de ces pièces, peut être fragmenté par agitation de la culture, sans ouvrir les flacons, durant 30 à 60 mn avec une machine à mouvement rotatoire. Une suspension homogène de très fins flocons de mycélium est ainsi produite sans risque de contamination. Elle permet d'ensemencer de façon très uniforme de grandes quantités de milieu.

Des expériences personnelles (A. B.) ont démontré que les sclérotes du *Ps. mexicana* présentent également des qualités psychotropes. L'ingestion de 0,5g de sclérotes séchés a provoqués une action marquée, subsistant plusieurs heures; outre les effets psychiques déjà décrits, c'est une sensation prononcée de détente physique qui s'est surtout manifestée. Cet état est caractérisé, d'une part, par un picotement agréable sur tout le corps, en particulier les extrémités. Le corps entier se relâche, se détend, les extrémités deviennent lourdes comme du plomb. Au point de vue psychique, d'autre part, on éprouve une scission typique en deux sphères, intérieure et extérieure. L'état intérieur correspond à un mode d'existence dépourvu de problèmes; tout y est en harmonie, dans un état profond d'équilibre. Il est possible également de percevoir la sphère extérieure, de suivre en pensée les thèmes de conversation de personnes étrangères, mais ce résultat exige une tension de la volonté et ce domaine extérieur est considéré comme n'ayant aucune importance.

Exemple d'un essai de culture. — Pour préparer le milieu de culture, on dilue à l'eau ordinaire du moût de bière blonde non houblonné, de façon à obtenir une teneur de 4,5 % en substance sèche. On ajoute à chaque litre de solution :

	(g).		(g).
Gélose	2,0	ClK	0,031
$(NO_3)_2Ca$	0,25	$SO_4Fe.7H_2O$....	0,00209
PO_4KH_2..........	0,0625	$SO_4Zn.7H_2O$....	0,00086
SO_4Mg...........	0,0325		

On place le milieu de culture par portions de 500 ml dans des ballons de Fernbach à 1,6 l, on stérilise à l'autoclave à 108° durant 25 mn, et ensemence, après refroidissement, avec une suspension de *Ps. mexicana*, préparée comme ci-dessus; 80 ml de milieu permettent ainsi d'ensemencer 50 ballons de Fernbach. Sur les cultures, mises à incuber dans l'obscurité, à 24°, apparaissent à la surface, après 4 jours, de nombreuses colonies blanches; après 7 jours, la couverture de mycélium se ferme. Il se forme sur celle-ci, après 14 jours, des sclérotes jaunâtres ou bruns (*fig.* 4 et 5), dont le diamètre atteint en général 1 cm, voire notablement plus. On sépare le mycélium et les sclérotes après six semaines par filtration sur une gaze, on presse et sèche à l'étuve à 35°. Nous avons obtenu 924 g de sclérotes et de mycélium séchés à partir d'un essai effectué avec 55 l de milieu de culture, ce qui correspond à un rendement de 16,6 g/l.

Résultats. — Nous avons pu préparer par ces deux méthodes une quantité de matière de base suffisante pour permettre l'extraction du principe actif. Rappelons que nous sommes parvenus à l'isoler par la suite, tant des carpophores que des sclérotes et du mycélium, sous forme de deux substances. L'une d'elles, qui renferme la presque totalité du pouvoir d'action psychotrope, est une substance cristallisée que nous avons dénommée *Psilocybine.* L'autre, que nous avons réussi à isoler seulement en très petite quantité, a été nommée *Psilocine.*

La Psilocybine, caractérisée par les spectres ultraviolet et infrarouge, par une réaction de Keller de couleur violette et par sa teneur en phosphore, donne, après ingestion, la même action psychotrope que les champignons eux-mêmes. La Psilocine, substance apparentée à la Psilocybine, s'en distingue par son spectre ultraviolet et par sa réaction de Keller de couleur bleu pur. La description de la méthode d'isolement et des propriétés chimiques de ces substances est publiée d'autre part [6].

(1) V. P. et R. G. Wasson, *Mushrooms, Russia and History*, 2 vol., New-York, 1957.

(2) R. Heim, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 965; 242, 1956, p. 1389; 244, 1957, p. 695; *Rev. Mycol.*, 22, 1957, p. 58, 183 et 300.

(3) R. Heim, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 965; 245, 1957, p. 1761; R. Heim et R. Cailleux, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3109.

(4) R. Heim, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 597.

(5) A. Stoll, A. Brack et J. Renz, *Schweiz. Z. Path. u. Bakt.*, 14, 1951, p. 230.

(6) A. Hofmann, R. Heim, A. Brack et H. Kobel, *Experientia*, 14, fasc. 3, mars 1958.

CYTOLOGIE. — *La présence de l'ergastoplasme chez les Protozoaires (cas des Grégarines).* Note (*) de MM. **Pierre-P. Grassé** et **Jean Théodoridès.**

L'ergastoplasme est un organite cellulaire, transitoire, découvert en 1897 par Garnier [1], [2] qui d'emblée en comprit le rôle élaborateur et suggéra une liaison physiologique avec la substance « chromatique » du noyau. L'œuvre de ce pionnier a été complètement confirmée. Moins perspicaces que Garnier, ses successeurs confondirent l'ergastoplasme avec d'autres constituants cellulaires, au point qu'on en était arrivé à douter de la validité de cet organite. Le microscope électronique en faisant connaître plus précisément les structures a confirmé les vues si justes de Garnier. C'est à Oberling et ses collaborateurs que revient le mérite d'avoir compris que les formations lamellaires intracytoplasmiques sont bien l'ergastoplasme, alors que les biologistes américains les désignaient sous le nom inadéquat de reticulum endoplasmique méconnaissant leur vraie nature.

L'ergastoplasme existe, semble-t-il, avant tout dans les cellules en activité sécrétrice et en métabolisme anabolique, aussi bien chez les Vertébrés que chez les Invertébrés [Berkaloff 1956 [3], et André Rouiller 1957 [4]].

Jusqu'ici, l'ergastoplasme n'a pas été trouvé dans les Protozoaires. Il est vrai que ces organismes sont assez peu souvent le siège d'une activité élaboratrice intense ou d'un grand anabolisme. Les Grégarines qui rappellent par leur organisation l'œuf des Métazoaires, nous ont paru être un matériel où l'ergastoplasme avait quelque chance d'exister.

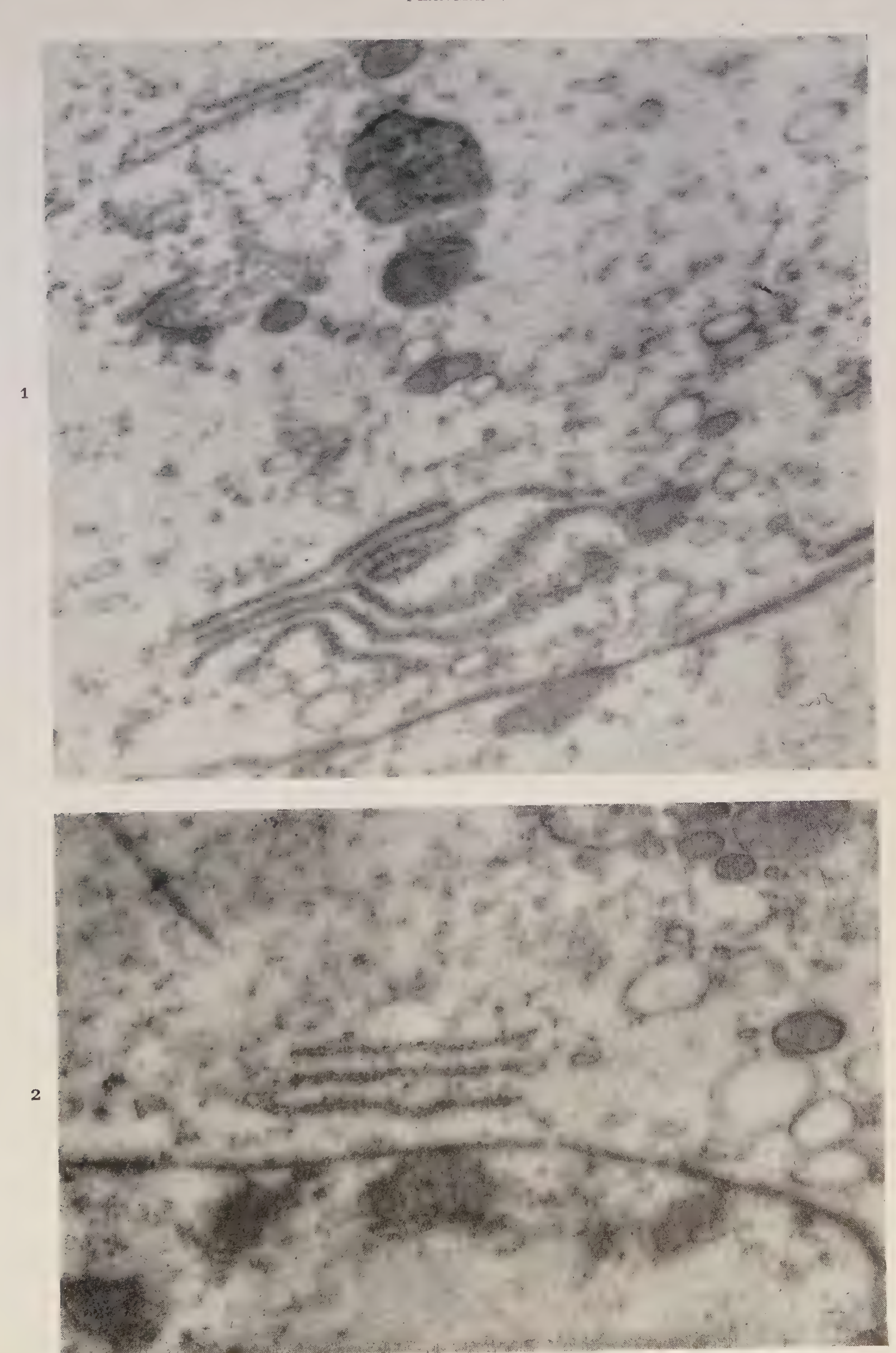
Notre attente n'a pas été trompée et nous avons trouvé chez un *Stylocephalus* encore inédit, parasite du Coléoptère Ténébrionide malgache *Phrynocolus tenuesculptus*, un ergastoplasme typique. Les individus dans lesquels cet organite a été révélé sont de jeunes sporadins en croissance, c'est-à-dire se chargeant de vitellus, paraglycogène, enclaves protéiques et autres.

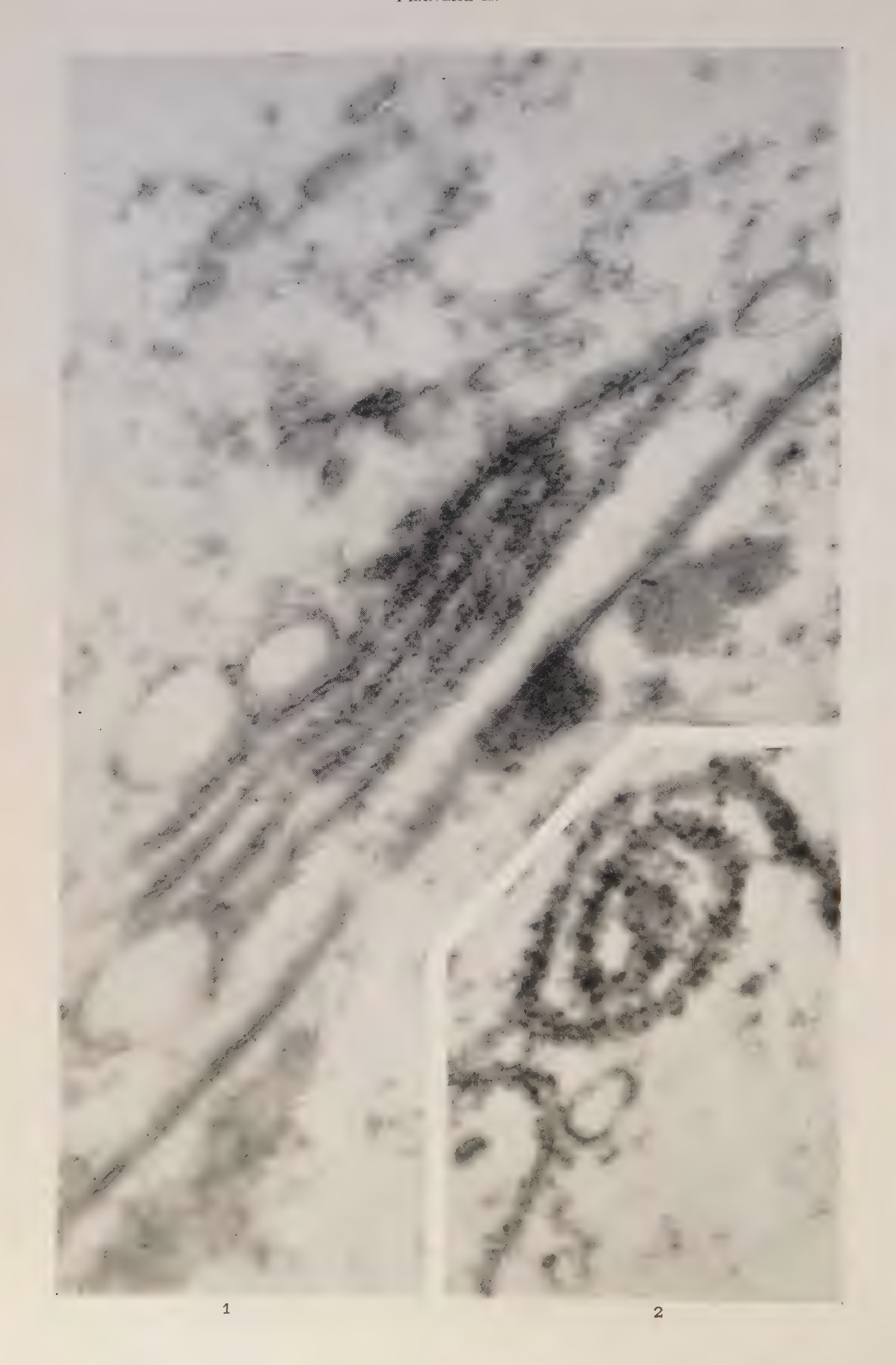
L'ergastoplasme se présente dans les Grégarines sous son aspect le plus habituel : à savoir des lamelles disposées parallèlement les unes aux autres et séparées par de larges intervalles, d'où un aspect très différent de l'empilement des saccules composant un dictyosome (corps de Golgi). Les *deux* faces de la lamelle sont saupoudrées de grains noirs, les grains de Palade (= substance chromatique ou basophile de Garnier) (pl. I et II).

Entre les lames ergastoplasmiques, on observe quelques grains de Palade libres.

Chaque groupe de lames se compose de 3 à 6 éléments. (*fig.* 1 et 2, *pl.* I et *fig.* 1, *pl.* II) Les lames sont relativement planes et se tiennent

PLANCHE I.





1 2

à une faible distance du noyau, parallèlement à sa surface. Toutefois, nous en avons observé d'enroulées plusieurs fois sur elles-mêmes et donnant en coupe une image de spirale (*fig.* 2, *pl.* II); aspect qui rappelle de très près celui qu'affecte l'ergastoplasme de l'œuf des Métazoaires (parasomes, noyaux vitellins, etc.).

On observe, çà et là dans le cytoplasme de la Grégarine, des masses volumineuses étroitement enveloppées par deux lamelles concentriques que l'on pourrait assimiler à de l'ergastoplasme si les grains de Palade n'y faisaient pas défaut.

Le parallèle établi par Duboscq (1918) ([5]) entre les structures de l'œuf et des Grégarines est légitimé de nouveau par la découverte de l'ergastoplasme, organite lié aux processus anaboliques de la cellule.

En fait, la cellule a chez tous les êtres vivants, qu'ils soient uni ou pluricellulaires, la même composition fondamentale. Les « instruments » de son activité sont les mêmes chez tous : appareil de Golgi, mitochondries, ergastoplasme; mais comme dans un même ustensile on peut préparer une infinité de mets différents, avec les mêmes outils la matière vivante élabore les substances les plus variées et les dispose selon la plus grande diversité.

EXPLICATION DES PLANCHES.

Stylocephalus sp.

Planche I.

Fig. 1. — Ergastoplasme fait de six feuillets et situé à proximité et au-dessus du noyau. En haut à gauche, deux autres feuillets d'ergastoplasme. Grossissement direct 14 200, grandissement photographique 35 500.

Fig. 2. — Trois feuillets ergastoplasmiques auprès du noyau. Grossissement direct 28 000, grandissement photographique 70 000.

Planche II.

Fig. 1. — Autre aspect de l'ergastoplasme. Grossissement direct 27 000, grandissement photographique 67 500.

Fig. 2. — Feuillet d'ergastoplasme replié sur lui-même, vu en coupe transversale. Grossissement direct 23 000; grandissement photographique 57 500.

(*) Séance du 17 février 1958.

([1]) Ch. Garnier, *Bibliographie anatomique*, 1897.
([2]) Ch. Garnier, *J. Anat. et Physiol.*, 36, 1900, p. 22-98.
([3]) A. Berkaloff, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1158.
([4]). J André et Ch. Rouiller, *J. Bioph. Bioch. Cyt.*, 3, 1957, p. 977-984, 8 pls.
([5]) O. Duboscq, *Arch. Zool. exp. gén.*, 58, 1918, p. 1-53.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés et Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S*, 105, *boulevard Raspail, Paris.*)

GÉOPHYSIQUE. — *Sur l'origine et le maintien du géomagnétisme, sa variation séculaire et ses inversions.* Note (*) de M. **Alexandre Dauvillier**.

L'auteur montre comment ces quatre problèmes n'en font qu'un, dont la solution est recherchée dans l'aimantation thermorémanente des basaltes par le champ magnétique du rayonnement corpusculaire du Soleil.

1. Dans une précédente Note [1] nous avons envisagé le géomagnétisme comme une aimantation thermorémanente fossile, acquise par les laves ferrugineuses s'étant épanchées dans les fosses océaniques considérées comme les « mers lunaires » de la Terre primitive. Cette aimantation avait eu lieu en milieu réducteur, au cours du refroidissement au point de Curie de la magnétite, sous l'action du rayonnement radial électronique solaire. Celui-ci se manifeste sous l'aspect de la lumière zodiacale. Un tel mécanisme a été invoqué en 1909 par Sir O. Lodge pour rendre compte des orages magnétiques. Il est à remarquer que l'énergie magnétique du Globe ne dépasse pas 10^{25} ergs et qu'elle est du même ordre que l'énergie annuellement dépensée par le Soleil en orages magnétiques sur la Terre. Le géomagnétisme est ainsi localisé dans les 30 premiers kilomètres de la croûte solide, considérée comme la brique argileuse qui est *cuite* dans un champ faible et en conserve une aimantation permanente et durable. Cette conception établissait une relation entre la masse des océans et le moment du Globe. Elle s'accorde numériquement avec la valeur du gradient géothermique et la teneur en magnétite des basaltes. Elle rend compte de l'importance des *anomalies* magnétiques de nature géologique et du rôle des bassins océaniques démontré par H. Wilde en 1890 avec son *Magnetarium.*

Ainsi conçoit-on comment, après un fort orage magnétique, ayant réduit momentanément le moment du Globe — par l'action démagnétisante de l'anneau équatorial de Birkeland-Störmer —, s'effectue le lent retour, d'allure exponentielle, durant quelques jours, jusqu'à l'état d'équilibre initial.

2. Ce mécanisme s'accorde avec la conception de la variation séculaire, suggérée par Bidlingmaier en 1910, à savoir un déplacement de niveau de la surface isotherme point de Curie de la magnétite. L'état thermique à ce niveau dépend de la radioactivité locale, de l'état convectif du magma sous-jacent et de la conductibilité, qui dépend elle-même de l'érosion, de la sédimentation, des mouvements isostatiques, du volcanisme et de la tectonique. C'est ainsi que l'Afrique australe, où la variation séculaire est rapide et forte actuellement, présente un gradient géothermique parti-

culièrement élevé. Cette conception fait apparaître une relation entre la variation séculaire locale, le volcanisme et l'orogenèse.

Nous considérons la variation séculaire mondiale comme l'effet statistique de toutes les variations locales. Ainsi peut-on concevoir les migrations rapides des pôles et le fait qu'ils ne sont pas antipodiques.

Le paléomagnétisme a montré que le moment du Globe n'avait guère changé depuis 50 Méga ans et peut-être, depuis beaucoup plus longtemps. Il ne doit théoriquement pas avoir changé notablement depuis 4,5 milliards d'années, l'amplitude de la variation du niveau isothermique critique demeurant faible et le Globe étant en équilibre thermique interne. Cependant, le géomagnétisme devrait décroître constamment et chaque fois que cette surface isotherme s'élève, s'il n'était continuellement entretenu. Or, toutes les fois que ce niveau s'abaisse, le champ magnétisme cosmique extérieur à la Terre accroît le moment magnétique. Ainsi peut-on concevoir comment la variation séculaire reflète l'activité solaire.

3. Le magnétisme *inverse* présenté par nombre de roches en place, de tous les âges géologiques et en de nombreux points du Globe, s'accorde avec ces conceptions. B. Brunhes a montré, en 1905, comment ces inversions étaient indépendantes de leur nature minéralogique. Ces roches se sont aimantées en se refroidissant par passage par leur point de Curie dans un champ de sens inverse à celui du Globe. L'antiquité de ces inversions plaide en faveur du mécanisme ci-dessus invoqué. Pour les plus récentes d'entre elles, nous avons attribué ([2]) le renversement du champ à des orages magnétiques d'une exceptionnelle intensité. On peut montrer comment l'activité solaire a sans cesse été en décroissant. Mais, pour la plupart, nous ferons appel à la dérive d'*ensemble* de la croûte terrestre, par rapport à l'axe de rotation quasi invariable du Globe, à laquelle nous avons attribué ([3]) le phénomène paléoclimatique. Cette dérive ne doit pas être confondue avec les impossibles dérives partielles postulées par Taylor et Wegener. Elle a été suggérée par Halley, Colberg, Hansteen et H. Wilde, mais à l'échelle des millénaires, alors que nous la considérons à l'échelle des millions d'années (2 à 3° par Méga ans). Elle est attribuable aux forces luni-solaires agissant sur la dissymétrie continentale-océanique du renflement équatorial et à la composante d'Eötvös. Elle s'effectue grâce à la liaison visqueuse existant entre la croûte rigide et le magma interne sous-jacent. Elle dépend de l'érosion, de la sédimentation, des phénomènes isostatiques, du volcanisme et de l'orogenèse.

Lorsque la croûte s'est aimantée, il y a $4,5.10^9$ ans, avant la condensation des océans et l'apparition de l'oxygène atmosphérique, l'axe géomagnétique se confondait avec l'axe de rotation. Pendant la dérive, il a pris une position quelconque par rapport à l'axe du monde. Mais il demeurait fixe par rapport à la géographie de la surface. Nombre de lieux

géographiques ont pu ainsi passer dans l'hémisphère opposé par rapport au plan de l'écliptique. Toutes les fois qu'un dyke s'est épanché et refroidi, il s'est aimanté dans le champ magnétisant cosmique. Or, celui-ci est toujours demeuré plus intense que le champ rémanent, durant la plus grande partie des époques géologiques. Dans les variations magnétiques actuelles, périodiques ou accidentelles, les causes extérieures comptent encore pour les trois quarts. Il a donc pu acquérir une aimantation de sens inverse au magnétisme fossile des roches environnantes.

La paléoclimatologie nous montre qu'au carbonifère, l'axe du Globe passait par Hawaï et l'Afrique australe. Le volcanisme du Cumberland de cette époque se trouvait dans l'hémisphère austral et peut ainsi nous offrir des *témoins* dont le magnétisme est inversé.

(*) Séance du 24 février 1958.

([1]) A. DAUVILLIER, *Comptes rendus*, **210**, 1940, p. 177.

([2]) A. DAUVILLIER, *U. G. G. I.*, Oslo, 1948.

([3]) A. DAUVILLIER, *Genèse, nature et évolution des planètes*, 1 vol., 345 pages, Hermann, Paris, 1947.

En faisant hommage d'un volume intitulé : *Les Groupes sanguins : techniques usuelles*, dont il a écrit la *Préface*, M. **RENÉ DUJARRIC DE LA RIVIÈRE** s'exprime ainsi :

J'ai l'honneur de déposer sur le Bureau de l'Académie le premier volume d'une collection qui porte le titre de *Techniques de base*. Cette collection sera constituée par de petits manuels de 60 à 100 pages. Ils ne contiendront d'autres notions théoriques que celles qui seront indispensables pour rendre plus clair l'exposé de certaines techniques. Les auteurs s'efforceront de donner avec précision la description de méthodes d'analyse qui auront été sélectionnées et qui, toutes, ont fait la preuve de leur valeur.

Cette collection comprendra deux Sections : l'une de Microbiologie, l'autre de Sérologie. Le premier volume qui vient de paraître dans la section Sérologie est consacré aux groupes sanguins. Il a été rédigé par M. le Dr JEAN M. FINE, Chef de Laboratoire au Centre National de Transfusion Sanguine. M. FINE fait profiter le lecteur de ses connaissances théoriques mais aussi, et surtout, de ses remarquables qualités techniques. Ce livre rendra, nous l'espérons, des services dans les laboratoires de recherches et plus encore, peut-être, dans les laboratoires cliniques.

Les Ouvrages suivants sont adressés en hommage à l'Académie :

par M. **ALEXANDRE DAUVILLIER** : *L'origine photochimique de la vie*.

par M. **PAUL FOURMARIER** : *Hydrogéologie*, deuxième édition revue et augmentée.

COMMISSIONS.

Par la majorité des suffrages, MM. **Louis de Broglie**, **Georges Poivilliers**, pour la Division des Sciences mathématiques physiques ; **Paul Pascal**, **Georges Chaudron**, pour la Division des Sciences chimiques et naturelles ; **Pierre Chevenard**, **Hippolyte Parodi**, pour la Division des Applications de la Science à l'industrie, sont élus Membres de la Commission qui, sous la présidence de M. le Président de l'Académie, dressera une liste de candidats à la place de Membre de la Section des Applications de la science à l'industrie, vacante par la mort de M. *Robert Esnault-Pelterie*.

PLIS CACHETÉS.

A la demande des auteurs, les plis cachetés acceptés en les séances des 26 novembre 1956 et 25 mars 1957 et enregistrés sous les nos 13.617 et 13.653, sont ouverts par M. le Président.

Les documents qui en sont retirés seront soumis à l'examen de la Section de chimie.

CORRESPONDANCE.

M. le **Ministre de l'Éducation nationale, de la Jeunesse et des Sports**, invite l'Académie à lui présenter un candidat à la Chaire d'Électrochimie du Conservatoire national des Arts et Métiers, vacante par la mort de M. *René Audubert*.

(Renvoi aux Sections de Chimie, de Physique
et à la Division des Applications de la science à l'industrie.)

Le Président du **IXe Science Pacific Congress**, envoie les tirages multicopiés concernant les résolutions, les comités et le rapport de clôture de ce Congrès.

L'Académie est informée :

— du **Kekulé Symposium on Theoretical Organic Chemistry**, organisé par la Chemical Society, qui aura lieu à Londres, du 15 au 17 décembre 1958 ;

— du **XXXIe Congrès international de chimie industrielle**, qui aura lieu à Liège du 7 au 20 septembre 1958.

M. André Gougenheim adresse à l'Académie un compte rendu de la réunion de la première séance du Special Committee on Antarctic Research tenue à La Haye, en vue d'organiser la coopération scientifique internationale sur le Continent antarctique, réunion où l'Académie l'avait chargé de la représenter.

M. le Secrétaire perpétuel, signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Proceedings of the International Genetics Symposia*, Tokyo and Kyoto. 1956;

2° IXe Congrès international de Mécanique appliquée. *Actes*. Tomes I, II, V et VIII;

3° Ministère de l'Air. *Les méthodes scientifiques dans les techniques modernes : quelques écueils*, par Pierre Vernotte;

4° *Sur les fonctions méromorphes et les fonctions algébroïdes, extensions d'un théorème de M. R. Nevanlinna*, par King-Laï Hiong;

5° Ministère de la France d'Outre-Mer. *Mollusques, Crustacés, Poissons marins des côtes d'A. E. F. en collection au centre d'océanographie de l'Institut d'études centrafricaines de Pointe-Noire*, par MM. Jean Collignon, M. Rossignol et Charles Roux;

6° *Bibliography of the Silesian Zoology*. Part III (1935-1950), par Ferdinand Pax;

7° *Consiglio nazionale delle ricerche, Organizzazione generale del C. N. R. nel* 1957; 2e édition;

8° *Stability in celestial mechanics*, par Yusuke Hagihara;

9° *Jubilé d'Argent de doctorat en médecine du Docteur Abdo Féghali, Fondateur de l'Hôpital des Enfants-Malades de Beyrouth* 1932-1957. Préface de Robert Debré;

10° *Géométrie du tétraèdre. Sur les hauteurs d'un tétraèdre*, in Mathesis, par Victor Thébault;

11° *Voprosy mineralogii osadotchnyk obrazovanii* (Lvow), Tome I.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Note sur une propriété nouvelle des fonctions harmoniques*. Note (*) de M. Jean Delsarte, présentée par M. Henri Villat.

1. Soit f une fonction définie et continue dans R^n $(n \geq 2)$. Désignons par $F(x, r)$ la moyenne superficielle de la fonction f sur une sphère de centre x, de rayon r. Soient a et b deux nombres *fixes*, réels, positifs et distincts.

Théorème. — *Sous réserve de la remarque ci-dessous, si pour tout* $x \in R^n$, *on a*

$$F(x, a) = F(x, b) = f(x), \tag{1}$$

la fonction f est harmonique dans R^n.

Remarque. — Le théorème tombe en défaut si le rapport a/b prend certaines valeurs exceptionnelles. Ces valeurs exceptionnelles peuvent être assignées à l'avance, *indépendamment de la fonction f*. Elles sont en nombre fini. Dans le cas de $n=3$, il n'y en a aucune. (Cette circonstance est sans doute générale.)

2. *Démonstration*. — On sait, depuis Poisson, que la fonction F est la solution d'un problème de Cauchy de type hyberbolique, à variables séparées (x et r). On a

(2) $$\Delta F=\frac{\partial^2 F}{\partial r^2}+\frac{n-1}{r}\frac{\partial F}{\partial r};$$

(3) $$F(x,0)=f(x);\qquad \left(\frac{\partial F}{\partial r}\right)_{r=0}=0.$$

Par ailleurs, les conditions (1) s'écrivent

(4) $$(\mu_a-\delta)\star f=0;\qquad (\mu_b-\delta)\star f=0,$$

en désignant par δ la mesure de Dirac, à l'origine, et par μ_a et μ_b, les densités uniformes, de masse totale unité, réparties sur les sphères de centre origine, et de rayon a, b.

Désignons par $\mathcal{E}$ l'espace des fonctions paires, de la variable r, indéfiniment dérivables, muni de la topologie de la convergence uniforme sur tout compact, pour toutes les dérivées. On sait, ([1]), qu'il existe un isomorphisme X de $\mathcal{E}$ transmutant l'un dans l'autre, les opérateurs différentiels

$$\frac{d^2}{dr^2}+\frac{n-1}{r}\frac{d}{dr}\quad\text{et}\quad\frac{d^2}{dr^2}.$$

Appliquons un tel isomorphisme à la fonction F ; soit

$$G(x,r)=X_r[F(x,\rho)]$$

(où X travaille sur la variable r). Alors, les conditions (4) impliquent que, pour tout x, la fonction $G(x,r)$ est une fonction moyenne-périodique paire, de la variable r. Posons

$$p=\frac{n-2}{2};\qquad j_p(r)=\frac{2^p\,\Gamma(p+1)}{r^p}J_p(r);\qquad k_n=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\frac{\Gamma(p+1)}{\Gamma\left(p+\frac{1}{2}\right)}.$$

Alors, $X_r[j_p(\lambda_\rho)]=\cos\lambda r$, et les conditions de moyenne-périodicité, pour la fonction G, sont, par transmutation de (4) :

(5) $$G(x,r)=k_nX_r\left\{\int_0^\pi G\left[x;\sqrt{\rho^2+a^2+2a\rho\cos\theta}\right]\sin^{n-1}\theta\,d\theta\right\}$$
$$=k_nX_r\left\{\int_0^\pi G\left[x;\sqrt{\rho^2+b^2+2b\rho\cos\theta}\right]\sin^{n-1}\theta\,d\theta\right\}.$$

Le spectre de cette fonction moyenne-périodique est alors formé de zéros communs aux deux équations, en la variable λ :

$$j_p(\lambda a) = j_p(\lambda b) = 1. \tag{6}$$

On sait ([2]) que $G(x, r)$ est limite de combinaisons linéaires (à coefficients dépendant de x) d'exponentielles-monomes correspondant aux divers points de son spectre. Si donc $\lambda = 0$ est la seule solution commune aux deux équations (6), on pourra affirmer que $G(x, r)$ et $F(x, r)$ ne dépendent pas de r, et donc que $F(x, r) = f(x)$ est nécessairement harmonique. Mais le théorème tombe en défaut si le spectre contient d'autres points que $\lambda = 0$, ce qui revient à dire que l'équation $j_p(z) = 1$, (dont $z = 0$ est la seule racine réelle), possède des racines complexes dont le rapport est réel et positif. Si cela est, les valeurs exceptionnelles du rapport a/b sont, par là même, déterminées. On montre sans peine qu'il ne peut y avoir qu'un nombre fini de telles valeurs exceptionnelles, et qu'il n'y en a aucune si $n = 3$.

3. On peut donner une autre démonstration du théorème, qui n'utilise pas la théorie de la transmutation, mais un résultat général sur la moyenne-périodicité dans R^n ([3]). Toutefois cette démonstration ne peut s'étendre au cas où l'on se place dans un domaine ouvert de R^n, alors que la démonstration esquissée ci-dessus peut se généraliser sans difficulté. Nous y reviendrons.

(*) Séance du 24 février 1958.

([1]) J. Delsarte, *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1780; J.-L. Lions, *Bull. soc. math. Fr.*, 84, 1956, p. 9-95.

([2]) J. Delsarte, *J. Math. pures et appl.*, 14, 1935, p. 403-453; L. Schwartz, *Ann. Math.*, 48, 1947; p. 857-929.

([3]) B. Malgrange, *Ann. Inst. Fourier*, 1956, p. 3-87.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur quelques propriétés d'un champ vectoriel.*

Note (*) de M. **Liviu I. Todor**, présentée par M. Henri Villat.

Soit D un domaine tridimensionnel, à connexion linéaire simple, dont la frontière S est formée d'un nombre fini de $k+1$ surfaces S_j ($j = 0, 1, \ldots, k$) disjointes, simples, fermées et suffisamment régulières. Si le vecteur $\overline{V}$ est deux fois dérivable dans D et continu dans $D \cup S$, on a la formule bien connue :

$$\operatorname{rot}_M \left[\frac{1}{4\pi} \iint_S \frac{\overline{n}(P) \times \overline{V}(P)}{r_{MP}} d\sigma_P + \frac{1}{4\pi} \iiint_D \frac{\operatorname{rot} \overline{V}(P)}{r_{MP}} d\tau_P \right] - \operatorname{grad}_M \left[\frac{1}{4\pi} \iint_S \frac{\overline{n}(P) . \overline{V}(P)}{r_{MP}} d\sigma_P + \frac{1}{4\pi} \iiint_D \frac{\operatorname{div} \overline{V}(P)}{r_{MP}} d\sigma_P \right] = \begin{cases} \overline{V}(M) & (M \in D), \\ 0 & (M \in D_-), \end{cases} \tag{1}$$

où r_{MP} est la distance entre les points M et P, $\overline{n}(P)$ la normale intérieure à S, et D_- l'extérieur de D formé des domaines D_-^j.

C'est la formule établie par MM. J. Pérès [1] et C. Jacob [2]. Dans le cas particulier où $\bar{n}.\bar{V}=0$ sur S et $\operatorname{div}\bar{V}=0$ dans D on obtient l'identité de Poincaré. Désignons par F les intégrales de volume qui paraissent dans (1) et par $\mathfrak{M}(M, P)$ la matrice

$$(2) \qquad \mathfrak{M}(M, P)=\frac{-1}{r_{MP}^2}\begin{pmatrix} D & -C & B \\ C & D & -A \\ -B & A & D \end{pmatrix},$$

où A, B, C sont les composantes du produit $\bar{n}(P)\times\bar{S}_{MP}$, $D=\bar{n}(P)\bar{S}_{MP}=\cos\varphi$ et $\bar{S}_{PM}$ est le verseur de $\overline{MP}$. La formule (1) s'écrit :

$$(3) \qquad \frac{1}{4\pi}\iint_S \mathfrak{M}(M, P).\bar{V}(P)\,d\sigma_P+\bar{F}(M)=\begin{cases} V(M) & (M\in D), \\ 0 & (M\in D_-), \end{cases}$$

où $\mathfrak{M}(M, P).\bar{V}(P)$ est le produit du vecteur $\bar{V}$ par la matrice $\mathfrak{M}$. C'est la notation de A. V. Bitzadze [3], [4]. Si le champ $\bar{V}$ est potentiel dans D c'est-à-dire si $\operatorname{rot}\bar{V}=0$, $\operatorname{div}\bar{V}=0$, (3) se réduit à la formule trouvée par Fulton et Rainich [5] et R. Von Mises [6].

Soit $\bar{V}$ un vecteur donné sur S. Le champ solénoïdal $\bar{W}$:

$$(4) \qquad \bar{W}(M)=\frac{1}{4\pi}\iint_S \mathfrak{M}(M, P).\bar{V}(P)\,d\sigma_P,$$

dont les composantes sont harmoniques, a la propriété

$$(5) \qquad \operatorname{rot}\bar{W}=\operatorname{grad}Q, \qquad \text{où} \quad Q=\frac{1}{4\pi}\iint_S \frac{[\bar{n}(P)\times\bar{S}_{MP}].\bar{V}(P)}{r_{MP}^2}\,d\sigma_P$$

est une fonction harmonique. On a des formules de saut analogues à celles de Plemelj, pour les valeurs limites $\bar{W}^+(P')$, $\bar{W}^-(P')$ $P'\in S$ du champ $\bar{W}$. Nous avons montré que :

a. Les valeurs limites $\bar{W}^+$, $\bar{W}^-$ satisfont sur S à des conditions de Hölder de même exposant ν que $\bar{V}$, si $\nu<1$, et d'exposant $1-\varepsilon$, où ε est un nombre positif $(0<\varepsilon<1)$ quelconque si $\nu=1$.

b. Si le vecteur $\bar{V}$ est hölderien sur S, la fonction Q est continue à la traversée de S.

c. Soit Δ une droite qui traverse S au point P' et qui est entièrement intérieure à un cône circulaire droit de sommet P', d'ouverture $\varpi(\varpi<\pi/2)$ et ayant comme axe la normale en P' à S. Soient M, N deux points de Δ à égale distance de P'. Si le vecteur $\bar{V}$ est continu au voisinage de P', la différence $Q(M)-Q(N)$ tend vers zéro si $M, N\to P'$.

Moyennant les formules de saut et la formule (3), on obtient l'équation intégrale :

$$(6) \qquad \frac{1}{2}\bar{V}(P')-\frac{1}{4\pi}\iint_S \mathfrak{M}(P', P).\bar{V}(P)\,d\sigma_P=\bar{F}(P') \qquad (P'\in S),$$

pour les valeurs de $\overline{V}$ sur S. Si dans cette équation on prend $\overline{n}.\overline{V}=0$ sur S et $\operatorname{div}\overline{V}=0$ dans D, on aboutit à l'équation intégrale de M. H. Villat ([7]).

Nous avons montré que :

a. La condition nécessaire et suffisante pour qu'un vecteur $\overline{V}$ continu sur S soit la valeur limite d'un vecteur potentiel dans D, est que pour tout $M \in D_-$ on ait

$$\iint_S \mathcal{M}(M, P).\overline{V}(P)\, d\sigma_P = 0. \tag{7}$$

Si $\overline{V}$ satisfait sur S à une condition de Hölder, la condition (7) est équivalente à

$$\frac{1}{2}\overline{V}(P') - \frac{1}{4\pi}\iint_S \mathcal{M}(P', P).\overline{V}(P)\, d\sigma_P = 0 \qquad (P' \in S). \tag{8}$$

b. Pour que $\overline{V}$ donné sur S soit la valeur limite d'un vecteur potentiel dans D_- et nul à l'infini, il faut et il suffit que pour tout $M \in D$ on ait la relation (7), qui peut être écrite sous la forme correspondant à (8), lorsque $\overline{V}$ est hölderien sur S.

c. Si la circulation du vecteur $\overline{V}$ donné sur S, est nulle pour tout contour fermé appartenant à S, la fonction Q donnée par (5) est identiquement nulle.

En ajoutant aux composantes U, V, W du champ $\overline{V}$ un champ scalaire v nous obtenons un système de quatre fonctions que nous désignerons par $[\overline{V}, v]$ et que nous appellerons demi-vecteur. Le demi-vecteur $[\overline{V}, v]$, assujetti à vérifier le système

$$\operatorname{grad} v + \operatorname{rot}\overline{V} = \overline{R}, \qquad \operatorname{div}\overline{V} = r, \tag{9}$$

a des propriétés plus symétriques, similaires à celles du vecteur $\overline{V}$. Ainsi on a pour les demi-vecteurs $[\overline{V}, v]$ deux fois dérivables dans D et continus dans $D \in S$ une représentation analogue à (3), due à MM. Gr. Moisil et N. Theodoresco ([8]). On peut envisager les demi-vecteurs $[\overline{W}, w]$ donnés par une formule analogue à (4), la matrice $\mathcal{M}$ étant remplacée par la matrice $\mathcal{M}^*(M, P)$ déduite de la première par l'adjonction d'une ligne A, B, C, D et d'une colonne $-A$, $-B$, $-C$, D, et le vecteur V par le demi-vecteur $[\overline{V}, v]$. Un demi-vecteur $[\overline{W}, w]$ ainsi construit a les composantes harmoniques et il satisfait au système (9) homogène. Les propriétés de $[\overline{W}, w]$ au voisinage de S sont les mêmes que celles de W donné par (4). On peut écrire l'équation intégrale correspondant à (6) ainsi que les conditions nécessaires et suffisantes pour que le demi-vecteur $[\overline{V}, v]$ donné sur S et qui y est continu, soit la limite d'un demi-vecteur qui satisfasse dans D au système (9) homogène. Ces conditions ont la même forme que (7) ou (8) à cela près que la matrice $\mathcal{M}$ est remplacée par $\mathcal{M}^*$ et le vecteur $\overline{V}$ par le demi-vecteur $[\overline{V}, v]$.

Une prochaine publication sera consacrée à l'application des résultats ci-dessus à l'équation intégrale de M. H. Villat ([9]).

(*) Séance du 24 février 1958.

([1]) *J. Math. pures et appl.*, 1re série, **9**, 1930, p. 113.

([2]) *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 1793.

([3]) *Isvestia Akademii Nauk, S.S.S.R.*, série math., **17**, 1953, p. 525.

([4]) *Doklady Akademii Nauk*, Moscou, **93**, 1953, p. 329.

([5]) *American Journal of Mathematics*, **54**, 1932, p. 235.

([6]) *Bulletin of the American Mathematical Society*, **50**, 1949, p. 599.

([7]) *Comptes rendus*, **188**, 1929, p. 837.

([8]) *Mathematica*, Cluj, **5**, 1931, p. 141.

([9]) H. Villat, *Leçon sur la théorie des tourbillons*, p. 26.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Les opérateurs elliptiques et les problèmes mixtes*. Note de M. **Félix Browder**, présentée par M. Jean Leray.

Nous étudions l'inverse d'un opérateur elliptique A avec des conditions de Dirichlet nulles dans un ouvert non borné et donnons des résultats sur l'existence et la régularité des solutions des problèmes mixtes pour des opérateurs du type $A(t)(\partial/\partial t)^2 + B(t)\,\partial/\partial t + C(t)$ et $A(t)\,\partial/\partial t + B(t)$.

1. On utilise la notation de notre dernière Note ([1]). Soit $A = \Sigma a_\alpha(x) D^\alpha$ un opérateur d'ordre $2m$ uniformément elliptique sur un ouvert régulier G de E^n, $A' = \Sigma c_\alpha(x) D^\alpha$ son adjoint formel. On suppose $|a_\alpha|$ et $|c_\alpha|$ bornés sur G pour chaque α, a_α uniformément continue sur G si $|\alpha| = 2m$ et $q(x)$ réelle et bornée sur G. Soit $A_{q,G}$ la réalisation de $A + q$ sous les conditions de Dirichlet nulles au bord de G. Si l'on suppose $(-1)^m q(x) \geq c_0$, c_0 constante et assez grande, alors $A_{q,G}$ a un inverse borné défini sur $L^2(G)$:

$$A_{q,G}^{-1} = T_1 + iT_2,$$

T_1 et T_2 étant des opérateurs hermitiens.

Soit (k) un n-tuple de nombres entiers, $(k) = (k_1, \ldots, k_n)$, $(-\infty < k_j < +\infty)$; soit

$$\xi_k = \sup \{ |(a_\alpha - c_\alpha)(x)| : |\alpha| < 2m;\ k_j \leq x_j \leq k_j + 1 \text{ pour chaque } j;\ x \in G \}.$$

Théorème 1. — T_1 *et* T_2 *sont des opérateurs intégraux avec les noyaux* $g_1(x, y)$ *et* $g_2(x, y)$ *tels que*

$$\int |g_1(x, y)|^{q_1} dy \leq m(q_1), \qquad \int |g_2(x, y)|^{q_2} dy \leq m(q_2)$$

pour chaque $x \in G$, $q_1 < n/(n - 2m)$, $q_2 < n/(n - 2m - 1)$. *Si* $a_\alpha - c_\alpha = 0$ *pour* $|\alpha| > p$, *alors on peut rendre* $q_2 < n/(n - 4m + p)$.

Théorème 2. — *Soit* $s = [n/(4m + 2)] + 1$. *On suppose que* $\Sigma_{(k)} \xi_{(k)}^{2s} < \infty$. *Alors* T_2^s *est un opérateur du type Hilbert-Schmidt* ([2]), *et* T_2^{2s} *est un opérateur à*

trace finie. Si $a_\alpha - c_\alpha = 0$ *pour* $|\alpha| > p$, *les mêmes conclusions restent vraies pour* $s = [n/(8m - 2p)] + 1$.

THÉORÈME 3. — *Soit* $s = [n/(4m + 2)] + 1$. *Si l'on suppose que* $\Sigma_{(k)} \xi_k^{(2)} < \infty$, *alors la partie imaginaire de* $(A_{q,G}^{-1})^{s}$ *est un opérateur du type Hilbert-Schmidt. Si l'on suppose que* $\Sigma_{(k)} \xi_{(k)} < \infty$, *alors la partie imaginaire de* $(A_{q,G}^{-1})^{2s}$ *est un opérateur à trace finie. Si* $a_\alpha - c_\alpha = 0$ *pour* $|\alpha| > p$, *les mêmes conclusions restent vraies pour* $s = [n/(8m - 2p)] + 1$ [3].

2. Soit G un ouvert de l'espace E^n, $Q = G \times [0, T]$, un sous-ensemble de l'espace E^{n+1}. Si $R = \Sigma r_\alpha(x, t) D_x^\alpha$ est un opérateur différentiel des variables $(x_1, \ldots, x_n)$ à coefficients définis sur Q, et si $R' = \Sigma p_\alpha(x, t)$ l'adjoint formel de R considéré comme un opérateur sur G, on dit que R est régulier (d'ordre nul) quand $|r_\alpha(x, t)|$, $|p_\alpha(x, t)|$, $|D_t r_\alpha(x, t)|$, et $|D_t p_\alpha(x, t)|$ sont bornés sur Q $(D_t = \partial/\partial t)$. On dit que R, opérateur d'ordre $2r_1$, est uniformément elliptique pour les variables (x) si pour chaque $t \in [0, T]$, l'opérateur $R(t)$ est elliptique sur G avec une constante d'ellipticité $k(t) \geq k_0 > 0$. et si les coefficients $r_\alpha(x, t)$ pour $|\alpha| = r_{r_1}$ sont uniformément continus sur Q, R est uniformément positif si $(-1)^{r_1}$ R est uniformément elliptique et s'il existe une constante $c_0 > 0$ telle que $(R(t)u, u) \geq c_0 \Sigma_{|\alpha| \leq r_1} (D_x^\alpha u, D_x^\alpha u)$ pour chaque $u \in C_c^\infty(G)$.

On considère l'opérateur $L = A(t) D_t^2 + B(t) D_t + C(t)$ sur Q, ou A, B et C sont des opérateurs différentiels des variables (x) définis sur Q. On suppose que :

(*a*) A est uniformément positif sur Q (l'ordre de $A = 2m_1$).

(*b*) $B = B_1 + B_2$. Ou $B_1 \equiv 0$, ou $(-1)^{m_2} B_1$ est un opérateur d'ordre $2m_2$ uniformément elliptique sur Q. L'ordre de B_2 est m_3 $B'_1 = B_1$.

(*c*) $C = C_1 + C_2$. L'opérateur $(-1)^m C_1$ est uniformément elliptique sur Q de l'ordre $2m_4$. L'ordre de C_2 est m_5 $C'_1 = C_1$.

(*d*) B_2 et C_2 sont réguliers sur Q, $m_3 \leq 2 \sup(m_1, m_2)$, $m_5 \leq m_3 + \sup(m_1, m_2)$.

On considère le problème mixte suivant : $Lu = f(x, t)$ dans l'intérieur de Q; $u(-, t)$ pour t fixe $(0 < t < T)$ satisfait les conditions de Dirichlet nulles d'ordre m au sens variationnel au bord de G, où $m = \sup(m_1, m_2, m_4)$; u et $D_t u \to 0$ comme $t \to 0$ [4].

THÉORÈME 4. — *Sous les conditions* (*a*), (*b*), (*c*) *et* (*d*), *ce problème mixte a une solution et une seule, et cette solution dépend continûment de f dans une topologie convenable. Si f*, G, *et tous les coefficients de* A, B, *et* C *sont réguliers d'ordre assez grand, la solution et ses dérivées sont continues au bord de* G [5], [6].

On considère le second problème mixte $L_1 u = AD_t u + Bu = f(x, t)$ dans l'intérieur de Q; $u(-, t)$ pour t fixe $(0 < t < T)$ satisfait les conditions de Dirichlet nulles d'ordre m' au sens variationnel au bord de G, ou $m' = \sup(m_1, m_2)$; $u \to 0$ comme $t \to 0$ [7].

THÉORÈME 5. — *Sous les conditions* (*a*), (*b*) *et* (*d*), *le second problème mixte a une solution et une seule, et cette solution dépend continûment de f dans une topo-*

logie convenable. Si f, G, et tous les coefficients de A et B sont réguliers d'ordre assez grand, la solution et ses dérivées sont continues au bord de G. ([5]), ([6]).

([1]) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 526.

([2]) L'opérateur compact hermitien T est du type Hilbert-Schmidt si $\Sigma_j |\lambda_j|^2 < \infty$, il a une trace finie si $\Sigma_j |\lambda_j| < \infty$. ($\{\lambda_j\}$ est la suite des valeurs caractéristiques de T).

([3]) Sous les hypothèses du théorème 3, $(A_{qG}^{-1})^{2s}$ appartient à la classe des opérateurs étudiés par M. S. Livschitz, *Mat. Sbornik N. S.*, **34**, n° **76**, 1954, p. 145-199.

([4]) La convergence a lieu au sens de $W^{m_1,2}(G)$ pour $D_t u$ et $W^{m_0,2}(G)$ pour u.

([5]) Pour les domaines bornés, des résultats sur les problèmes mixtes de ce type ont été obtenus par M. I. Visik, *Mat. Sbornik N. S.*, **39**, n° **81**, 1956, p. 51-188. Visik n'a pas obtenu de résultats sur la régularité au bord. D'autres résultats sur les problèmes mixtes ont été obtenus par Kato, Faedo, Yosida, Ladizenskaya, Lions et l'auteur.

([6]) Nos résultats sont valables aussi pour les domaines non cylindriques, que nous avons exclus pour simplifier les hypothèses.

([7]) La convergence au sens de $W^{m_0,2}(G)$.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Pseudo groupes infinitésimaux. Applications aux G-structures.* Note (*) de Mlle **Paulette Libermann** ([1]), présentée par M. Arnaud Denjoy.

On définit le type et le degré pour les pseudogroupes infinitésimaux et pseudogroupes qui ne sont pas nécessairement de Lie. Le plus grand groupe contenu dans un pseudogroupe de type fini est un groupe de Lie. Généralisation et détermination des champs de Killing pour toute G-structure. Le groupe des automorphismes d'une G-structure telle que G soit de type fini est un groupe de Lie.

Soit sur une variété V_n, de classe C^∞, un pseudogroupe infinitésimal (p. i.) E, non nécessairement de Lie; E sera dit *type fini*, de *degré r* s'il existe un entier r tel que $J^r(E)$ soit isomorphe à $J^{r-1}(E)$ [et non isomorphe à $J^{r-2}(E)$]; alors le faisceau $J^\lambda(E)$ est isomorphe à $J^{r-1}(E)$ et $\dim J_x^\lambda(E) = \dim J_x^{r-1}(E) =$ nombre fini d_x. Inversement si en tout $x \in V_n$, $J_x^\lambda(E)$ est de dimension finie, en raisonnant comme dans II, on démontre qu'il existe r_x tel que $\dim J_x^{r'}(E) = \dim J_x^{r_x-1}(E)$ pour $r' \geq r_x$; si $r = \max_{x \in V_n} r_x$, $J^r(E)$ est isomorphe à $J^{r-1}(E)$. Le théorème 1 de II se généralise donc : *pour qu'un p. i.* E *soit de type fini, il faut et il suffit qu'en tout* $x \in V_n$, *l'algèbre de Lie* $J_x^\lambda(E)$ *soit de dimension finie.* On désignera par dim E, le nombre $d = \min_{x \in V_n} \dim J_x^\lambda(E)$.

Nous dirons qu'*un pseudogroupe* Γ (non nécessairement de Lie) *est de type fini, degré r, si son p. i. attaché* E (*cf.* I) est de *type fini*, de *degré r* (ce qui est conforme à la définition usuelle si Γ est de Lie, en raison du théorème 2 de II); par définition $\dim \Gamma = \dim E$. Soit $\mathcal{G}$ le plus grand groupe de transformations contenu dans Γ : l'ensemble $\mathfrak{g}$ de tous les champs de vecteurs sur V_n définissant un groupe à un paramètre, sous-groupe de $\mathcal{G}$, est l'ensemble de toutes

les t. i. $X \in E$ définies globalement sur V_n et définissant un groupe à un paramètre; l'algèbre de Lie $\mathfrak{h}$ des t. i. $X \in E$ définies globalement [dont les germes en x forment une sous-algèbre de Lie de $J^k_x(E)$] est de dimension finie $m \leq d$; or, R. Palais a montré (²) que si $\mathfrak{h}$ est de dimension finie, $\mathfrak{g}$ en est une sous-algèbre de Lie et qu'alors $\mathcal{G}$ est un groupe de Lie. D'où le théorème suivant généralisant un théorème dû à C. Ehresmann (³) :

Théorème 1. — *Si un pseudogroupe Γ (non nécessairement de Lie) est de type fini, alors le groupe de toutes les transformations globales appartenant à Γ est un groupe de Lie $\mathcal{G}$ et dim $\mathcal{G} \leq$ dim Γ.* Si dim $\mathcal{G} =$ dim Γ, Γ est déduit par localisation de $\mathcal{G}$ (*voir* à ce sujet le théorème 4 de II).

Soit sur V_n une G-structure σ, G étant un groupe de Lie, sous-groupe de L_n [$= GL(n, R)$ dans les notations de Chevalley]. Dans le voisinage $\mathfrak{U}$ d'un point de V_n, σ est déterminée par la forme $\omega = (\omega^1, \ldots, \omega^n)$ (où les ω^i sont des 1-formes) définissant une section locale dans $\overline{H}^*(V_n)$, espace fibré principal des corepères distingués pour la G-structure. Soit E l'ensemble des automorphismes infinitésimaux locaux de σ; pour que X, de source $U \subset \mathfrak{U}$, appartienne à E, il faut et il suffit que X définisse un rayon de groupe de transformation f_t telles que les ω^i soient transformées en $\omega^i_{(t)} = \Sigma g^i_j(x, t)\,\omega^j$, où la matrice g^i_j définit un élément de G. Donc la *dérivée de Lie* $\theta(X)\omega^i = \lim_{t \to 0} 1/t(\omega^i_{(t)} - \omega^i) = \Sigma u^i_j(x)\omega^j$, où la matrice u^i_j appartient à l'algèbre de Lie de G; On vérifie que E est un p. i. D'où :

Théorème 2. — *Étant donnés sur V_n une G-structure σ, définie dans un voisinage $\mathfrak{U}$ par la forme $\omega = (\omega^1, \ldots, \omega^n)$, pour qu'une t. i. l. X, de source $U \subset \mathfrak{U}$, appartienne au p. i. E, ensemble des automorphismes infinitésimaux locaux de σ, il faut et suffit que les dérivées de Lie $\theta(X)\omega^j$ vérifient*

$$(1) \qquad \theta(X)\omega^j = \sum u^j_k(x)\,\omega^k \qquad (j = 1, \ldots, n),$$

où les u^j_k définissent en chaque point un élément de L(G), *algèbre de Lie de* G.

On en déduit l'algèbre de Lie $\mathfrak{h}$ des automorphismes infinitésimaux globaux de σ; on a en particulier la détermination des champs de Killing des structures riemanniennes et kählériennes si $G = O(n)$ ou $G = U(m)$ avec $n = 2m$.

Supposons la G-structure *intégrable* c'est-à-dire définie localement par $dx = (dx^1, \ldots, dx^n)$. Les équations (1) deviennent

$$di(X)\,dx^j = \sum \frac{\partial X^j}{\partial x^k}\,dx^k = \sum u^j_k\,dx^k.$$

Théorème 2a. — *Si la G-structure σ est intégrable, définie localement par $dx = (dx^1, \ldots, dx^n)$, pour que X (de composantes $X^1, \ldots, X^n$) appartienne à E, il faut et il suffit que la matrice $\partial X^j/\partial x^k$ définisse en chaque point un élément de* L(G).

Les $\partial X^j/\partial x^k$ vérifient donc un système d'équations linéaires, homogènes à

coefficients constants [équations (1) de [4]], définissant $L(G)$ comme sous-espace vectoriel stable (*cf.* II) de $L(L_n)$:

$$\sum \rho^{\alpha j}_k \frac{\partial X^j}{\partial x^k} = 0 \qquad (\alpha = 1, \ldots, n^2 - p, \text{ où } p = \dim G). \tag{2}$$

Le premier groupe déduit [4] de G est le groupe abélien $G^{(1)} = G^2/G$, où G^2 est le sous-groupe de L^2_n (*cf.* II) se projetant suivant G : G est dit de *degré* 2 si $G^{(1)}$ se réduit à l'identité c'est-à-dire si les équations

$$\sum \rho^{\alpha j}_k b^j_{kl} = 0, \qquad b^j_{kl} = b^j_{lk} \qquad (\alpha = 1, \ldots, n^2 - p;\ j, k, l = 1, \ldots, n) \tag{3}$$

n'ont d'autres solutions que zéro. Alors pour tout $X \in E$, $\partial^2 X^j/\partial x^k\, dx^l = 0$.

Considérons sur une variété W_n une connexion affine $\mathcal{C}$ associée à une G-structure σ (non nécessairement intégrable) ; la connexion globale $\mathcal{C}$ est définie localement par l'ensemble des ω^j et des formes ω^j_k, à valeurs dans $L(G)$ et vérifiant donc : $\sum \rho^{\alpha j}_k \omega^j_k = 0$; la torsion de $\mathcal{C}$ est définie par les formes $\Omega^j = d\omega^j - \sum \omega^k \wedge \omega^j_k$ [5]. Toutes les connexions affines associées à σ et ayant même torsion que $\mathcal{C}$ sont définies localement par les formes ω^j et $\tilde{\omega}^j_k = \omega^j_k - \sum b^j_{kl} \omega^l$ avec $\sum \rho^{\alpha j}_k b^j_{kl} = 0$, $b^j_{kl} = b^j_{lk}$: ces connexions coïncident donc si G est de degré 2. D'où le théorème (précisant un théorème démontré précédemment par l'auteur) [5] :

THÉORÈME 3. — *Pour que toutes les connexions affines associées à une* G*-structure et ayant même torsion coïncident, il faut et il suffit que* G *soit de degré* 2 *ou encore que le pseudogroupe des automorphismes locaux de toute* G*-structure intégrable soit formé de transformations affines.*

Remarque. — Si $G' \subset G$, alors $L(G') \subset L(G)$ et par suite G' est de degré ≤ 2, résultat démontré par S. Chern et C. Ehresmann pour $G = O(n)$.

Soit une G-structure σ non intégrable, définie localement par les ω^j ; on peut montrer que le jet $j^2_x X$ peut être défini par ses « composantes Pfaffiennes » $\dot{X}^j = i(X)\omega^j$, $\dot{X}^j_k$ et $\dot{X}^j_{kl}$ telles que $d\dot{X}^j = \sum \dot{X}^j_k \omega^k$, $d\dot{X}^j_k = \sum \dot{X}^j_{kl} \omega^l$; si l'on pose $d\omega^j = \sum A^j_{kl} \omega^k \wedge \omega^l$, avec $A^j_{kl} + A^j_{lk} = 0$ (ce qui revient à prendre une connexion à courbure nulle), on a $\theta(X)\omega^j = \sum (\dot{X}^j_k + 2A^j_{kl}\dot{X}^l)\omega^k$ et les équations (1) s'écrivent

$$\sum \rho^{\alpha j}_k (\dot{X}^j_k + 2A^j_{kl}\dot{X}^l) = 0. \tag{4}$$

Les conditions d'intégrabilité peuvent être considérées comme un système linéaire par rapport aux $\dot{X}^j_{kl}$, dont le système homogène associé est le système (3). Donc si G est de degré 2, ou bien on a un système de Cramer (d'où

une structure localement homogène et isotrope) ou bien on introduit de nouvelles conditions d'intégrabilité mais de toute façon, les $\dot{X}^j_{kl}$ s'expriment en fonction des $\dot{X}^j$ et $\dot{X}^j_k$ et le p. i. E est le degré ≤ 2 ; d'où le théorème (démontré autrement par C. Ehresmann) :

THÉORÈME 4. — *Le pseudogroupe* Γ *des automorphismes locaux de toute* G-*structure telle que* G *soit de degré* ≤ 2 *est un pseudogroupe (non nécessairement de Lie), de type fini, de degré* ≤ 2 *et par suite le plus grand groupe* $\mathcal{G}$ *contenu dans* Γ *est un groupe de Lie et* $\dim \mathcal{G} \leq n + \dim G$.

Ce théorème s'applique en particulier aux structures riemanniennes, presque hermitiennes, presque quaternioniennes ; si $G = e$, on a un parallélisme absolu : les transformations du groupe de Lie sont sans points fixes (Kobayashi) ; le groupe des automorphismes d'une connexion affine est un groupe de Lie (Nomizu).

(*) Séance du 24 février 1958.

(1) Cette Note fait suite à deux Notes antérieures dont elle utilise les notations et qui seront notées I et II. *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 41 et 531. Rectificatif à II : la structure d'algèbre de Lie dans $L^s_{n,n}$ n'est pas définie (pour $s > 1$) par $a^s b^s - b^s a^s$; $L^s_{n,n}$ est l'algèbre de Lie quotient $\mathcal{L}^0/\mathcal{L}^s$, où $\mathcal{L}^0$ est l'algèbre des germes en 0 des t. i. l. X de R^n telles que $X(o) = 0$ et $\mathcal{L}^s$ l'idéal de $\mathcal{L}^0$ tel que $j^s_0(X) = 0$.

(2) R. PALAIS, *Mem. Amer. Math. Soc.*, 22, 1956.

(3) C. EHRESMANN, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 360.

(4) P. LIBERMANN, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1444.

(5) P. LIBERMANN, *Thèse* (*Annali di Matematica*, 36, 1954).

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Les points logarithmiques et les points coniques dans les espaces de Riemann à deux dimensions.* Note (*) de M. **NICIAS STAVROULAKIS**, transmise par M. Georges Bouligand.

Comme suite à une Note antérieure au sujet des nappes logarithmiques, on définit dans les espaces de Riemann à deux dimensions, sous le nom de points logarithmiques une espèce de points singuliers dont les points coniques sont un cas particulier.

1. *Un point logarithmique* (P. L.) d'un espace à deux dimensions est un point singulier isolé au voisinage duquel les propriétés de l'espace sont intimement liées aux propriétés d'une nappe logarithmique (N. L.) (1). Pour les points voisins du P. L., les coefficients de l'élément linéaire de l'espace sont égaux, à des infiniment petits près, aux coefficients du ds^2 d'une N. L. Si l'on fait donc l'hypothèse que, dans un système de coordonnées (x_1, x_2), le P. L. correspond à l'origine (0, 0), hypothèse qui ne restreint en rien la généralité, le ds^2 de l'espace peut s'écrire

$$ds^2 = (a_{11} + \delta_{11})\,dx_1^2 + 2(a_{12} + \delta_{12})\,dx_1\,dx_2 + (a_{22} + \delta_{22})\,dx_2^2, \tag{1}$$

où les a_{ij} sont des fonctions homogènes, de degré zéro, ayant des dérivées

continues des deux premiers ordres, et où les δ_{ij} s'annulent pour $(x_1, x_2)=(0, 0)$. On admet qu'en posant $x_1=u_1\cos u_2$, $x_2=u_1\sin u_2$, $(u_1\geq 0,\ 0\leq u_2<2\pi)$, chacun des $\delta_{ij}(x_1, x_2)$ prend la forme $\delta_{ij}(u_1\cos u_2,\ u_1\sin u_2)=u_1\chi_{ij}(u_1, u_2)$, $\chi_{ij}(u_1, u_2)$ étant des fonctions à dérivées premières et secondes continues. On obtient alors le ds^2 sous la forme

$$(2)\qquad d_1{}^2=(\gamma_{11}+u_1\sigma_{11})\,du_1^2+2u_1(\gamma_{12}+u_1\sigma_{12})\,du_1\,du_2+u_1^2(\gamma_{22}+u_1\sigma_{22})\,du_2^2.$$

Nous dirons que la N. L. d'élément linéaire

$$ds_s^2=a_{11}\,dx_1^2+2a_{12}\,dx_1\,dx_2+a_{22}\,dx_2^2$$

ou, ce qui revient au même, $ds^2=\gamma_{11}\,du_1^2+2u_1\gamma_{12}\,du_1\,du_2+u_1^2\gamma_{22}\,du_2^2$ est la *nappe logarithmique tangente* (N. L. T.) *à l'espace au* P. L.

2. On s'assure que la notion de P. L. est invariante. Prenant un changement $(x_1=f_1(y_1,y_2),\ x_2=f_2(y_1,y_2))$, on suppose que les fonctions f_1, f_2 admettent des dérivées continues des ordres 1, 2, 3 et un jacobien $D(f_1,f_2)/D(y_1,y_2)$ non nul dans le domaine choisi. On suppose en outre $f_1(0, 0)=0$, $f_2(0, 0)=0$ (cela, sans restreindre la généralité). En posant alors $\partial f_i/\partial y_j=f_{ij}$, $\partial f_i(0, 0)/\partial y_j=f_{ij}^0$, et en désignant par $b_{ij}(y_1, y_2)$ la fonction homogène $a_{ij}(f_{11}^0y_1+f_{12}^0y_2, f_{21}^0y_1+f_{22}^0y_2)(i, j=1, 2)$, on démontre que l'élément linéaire (1) prend la nouvelle forme

$$(3)\quad ds^2=(\pi_{ij}+\tau_{ij})\,dy_i\,dy_j=(\pi_{11}+\tau_{11})\,dy_1^2+2(\pi_{12}+\tau_{12})\,dy_1\,dy_2+(\pi_{22}+\tau_{22})\,dy_2^2,$$

où les $\pi_{ij}=b_{rs}f_{ri}^0f_{sj}^0$ sont des fonctions homogènes de degré zéro et où les $\tau_{ij}(y_1, y_2)$ peuvent s'écrire $\tau_{ij}(u_1\cos u_2,\ u_1\sin u_2)=u_1\varphi_{ij}(u_1, u_2)$, $\varphi_{ij}(u_1, u_2)$ étant des fonctions qui admettent des dérivées premières et secondes continues. Le ds^2 transformé est donc de la même forme que le ds^2 initial. Ceci démontre la covariance de la notion de P. L.

3. Les considérations précédentes nous permettent de définir *in abstracto* les points coniques (P. C.). *Un point singulier isolé d'un espace à deux dimensions sera dit* P. C. *s'il est un* P. L. *pour lequel les coefficients du*

$$ds^2=a_{11}\,dx_1^2+2a_{12}\,dx_1\,dx_2+a_{22}\,dx_2^2$$

de la N. L. T. *satisfont à la relation*

$$x_1\left(\frac{\partial a_{11}}{\partial x_2}-\frac{\partial a_{12}}{\partial x_1}\right)+x_2\left(\frac{\partial a_{12}}{\partial x_2}-\frac{\partial a_{22}}{\partial x_1}\right)=c\sqrt{a_{11}a_{22}-a_{12}^2},$$

où c est une constante. La N. L. T. se réduit alors à une nappe conique (N. C.) et l'intégrale $\int_C ds/R_g$ prise sur une courbe simple fermée ordinaire (C) *appartenant à la* N. C. et entourant le sommet, a une valeur Φ indépendante de (C). En passant à des nouvelles coordonnées (y_1, y_2) comme tout à l'heure, on peut démontrer que les fonctions π_{ij} intervenant dans les coefficients du ds^2 trans-

formé (3) vérifient la relation

$$y_1\left(\frac{\partial\pi_{11}}{\partial y_2}-\frac{\partial\pi_{12}}{\partial y_1}\right)+y_2\left(\frac{\partial\pi_{12}}{\partial y_2}-\frac{\partial\pi_{22}}{\partial y_1}\right)=\pm c\sqrt{\pi_{11}\pi_{22}-\pi_{12}^2}.$$

Par suite, *la notion de* P. C. *est invariante par rapport aux changements de coordonnées*. Il en est de même *de la constante caractéristique* Φ.

4. L'étude de la courbure de l'espace au voisinage d'un P. L. se simplifie si l'on utilise la forme suivante du ds^2,

$$ds^2=(1+uf_{11})\,du^2+2u(f(v)+uf_{12})\,du\,dv+u^2(1+uf_{22})\,dv^2$$

qui s'obtient en partant de la forme (2) et faisant usage ensuite des équations de changements de coordonnées qui conduisent à la forme réduite du ds^2 de la N. L. T. Il en résulte pour le tenseur de Riemann-Christoffel l'expression $-f'/(1-f^2)+u\psi(u, v)$ et pour la courbure $K=K_N+[\rho(u, v)/u]$, $K_N=f'/[u^2(1-f^2)^2]$ étant la courbure de la N. L. T. et $\rho(u, v)$ une fonction bornée et continue. Cela nous permet d'établir aisément la proposition ci-après sous la condition que la N. L. T. ne se réduise pas à une N. C. : *Pour des courbes simples fermées ordinaires* (Γ), (Γ') *qui entourent le* P. L. *et se réduisent à celui-ci par déformation continue, l'ensemble des valeurs de l'intégrale de surface de la courbure* $\iint_{\Delta(\Gamma)-\Delta(\Gamma')} K\,d\sigma$ *admet toute valeur finie ou infinie pour point d'accumulation.*

5. Prenons dans l'espace la courbe (Γ) correspondant à une courbe (Γ'') prise sur la N. L. T. et ayant la forme déjà indiquée dans une Note antérieure ([1]). Comme on peut établir alors la relation $\int_\Gamma ds/R_g=\Phi+\delta\log(c_2/c_1)+\varepsilon$, ε étant infiniment petit en même temps que les c_1, c_2, il en résulte que pour des courbes simples fermées ordinaires (Γ) qui entourent le P. L. et tendent vers celui-ci, l'intégrale $\int_\Gamma ds/R_g$ admet toute valeur finie ou infinie pour point d'accumulation.

6. D'après ce qui vient d'être dit, l'intégrale $\iint_{\Delta(\Gamma)} K\,d\sigma$ est divergente dans tout domaine $\Delta(\Gamma)$ limité par une courbe simple fermée (Γ) entourant le P. L. En supposant que (Γ) présente n points anguleux et en prenant une autre courbe (Γ') simple fermée ordinaire entourant le P. L. et contenue tout entière dans $\Delta(\Gamma)$, on obtient

$$\int_{\Gamma'}\frac{ds}{R_g}-\iint_{\Delta(\Gamma)-\Delta(\Gamma')}K\,d\sigma=n\pi-\sum_1\alpha_j+\int_\Gamma\frac{ds}{R_g}.$$

La courbe (Γ) étant fixée, supposons que (Γ') se réduit au P. L. par déformation continue. La différence au premier membre conserve alors une valeur

constante et le passage à la limite nous donne la relation

$$\lim_{\Delta(\Gamma')\to 0}\left(\int_{\Gamma'}\frac{ds}{R_g}-\iint_{\Delta(\Gamma)-\Delta(\Gamma')}K\,d\sigma\right)=n\pi-\sum_1^n\alpha_j+\int_{\Gamma}\frac{ds}{R_g}$$

qui généralise le théorème de Gauss-Bonnet dans le voisinage du P. L. *Il est inutile d'ailleurs de faire remarquer que cette relation est vraie au voisinage de tout point singulier isolé (logarithmique ou non).* S'il s'agit en particulier d'un P. C., l'intégrale $\iint_{\Delta(\Gamma)} K\,d\sigma$ a un sens; par suite la $\lim\int_{\Gamma'} ds/R_g$ existe,

$$\lim\int_{\Gamma'}\frac{ds}{R_g}=\Phi.$$

Il en résulte la formule suivante

$$n\pi-\sum_1^n\alpha_j+\int_{\Gamma}\frac{ds}{R_g}+\iint_{\Delta(\Gamma)}K\,d\sigma=\Phi$$

qui s'étend aisément au cas d'une portion d'espace à deux dimensions possédant m points coniques

$$(n+2m-2)\pi-\sum_1^n\alpha_j+\int_{\Gamma}\frac{ds}{R_g}+\iint_{\Delta(\Gamma)}K\,d\sigma=\sum_1^m\Phi_j.$$

(*) Séance du 3 février 1958.

(1) *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 1149.

(53, *rue Eug. Karavia, Athènes, Grèce.*)

ÉLASTICITÉ. — *Vibrations d'une plaque rectangulaire simplement soutenue au pourtour et soumise à une charge ponctuelle.* Note (*) de M. **Yves Jullien**, présentée par M. Joseph Pérès.

Nous avons traité ailleurs (1) des vibrations d'une poutre soumise à des charges de façon discontinue. La méthode consistait à prolonger la poutre réelle par des poutres fictives congruentes, et de développer la masse en série de Fourier en faisant intervenir des charges fictives dans le cas où la période du développement ne correspondait pas à la longueur du tronçon réel. Nous allons montrer que la méthode est applicable aux vibrations d'une plaque.

Soit une plaque plane $0\leq x\leq a$, $0\leq y\leq b$, d'épaisseur h, de rigidité élastique D, posée éventuellement sur un sol élastique de coefficient de réaction k, appuyée sur les bords et soumise à une charge $m(x, y)=m+M\,\delta_{X,Y}^{x,y}$, m et M constants.

Les vibrations propres de pulsation ω et d'amplitude w sont régies par

l'équation

$$\frac{\partial^4 w}{\partial x^4}+\frac{2\,\partial^4 w}{\partial x^2\,\partial y^2}+\frac{\partial^4 w}{\partial y^4}-\alpha^2 w=0,\qquad \text{avec}\quad \alpha^2=\frac{\omega^2 mh-k}{\mathrm{D}}.$$

Développons $m(x, y)$ en série de Fourier; il vient

$$m(x,y)=m-\frac{\mathrm{M}}{2ab}\sum_{s=-\infty}^{+\infty}\sum_{t=-\infty}^{+\infty}\cos\frac{s\pi\mathrm{X}}{a}\cos\frac{t\pi\mathrm{Y}}{b}\,e^{\frac{is\pi x}{a}}\,e^{\frac{it\pi y}{b}}.$$

L'équation générale indéfinie s'écrit alors

$$(1)\qquad \frac{\partial^4 w}{\partial x^4}+\frac{\partial^4 w}{\partial y^4}+2\frac{\partial^4 w}{\partial x^2\,\partial y^2}+\left[\sigma\sum_{s,t}^{+\infty}\cos\frac{s\pi\mathrm{X}}{a}\cos\frac{t\pi\mathrm{Y}}{b}\,e^{\frac{is\pi x}{a}}\,e^{\frac{it\pi y}{b}}-\alpha^2\right]w=0,$$

où $\sigma=\mathrm{M}\omega^2/2ab\mathrm{D}$. La solution d'une telle équation devra être périodique; on posera donc

$$(2)\qquad w=\sum_{m=-\infty}^{+\infty}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}b_{mn}\,e^{\frac{im\pi x}{a}}\,e^{\frac{in\pi y}{b}}.$$

L'identification de cette solution dans l'équation générale détermine les b_{mn} :

$$b_{mn}\left[\pi^4\left(\frac{m^2}{a^2}+\frac{n^2}{b^2}\right)^2-\alpha^2\right]-\sigma\cos\frac{m\pi\mathrm{X}}{a}\cos\frac{n\pi\mathrm{Y}}{b}\sum_{p,q}b_{pq}\cos\frac{p\pi\mathrm{X}}{a}\cos\frac{q\pi\mathrm{Y}}{b}$$
$$+\sigma\sin\frac{m\pi\mathrm{X}}{a}\sin\frac{n\pi\mathrm{Y}}{b}\sum_{p,q}b_{pq}\sin\frac{p\pi\mathrm{X}}{a}\sin\frac{q\pi\mathrm{Y}}{b}=0.$$

Si nous posons

$$(3)\qquad \left\{\begin{aligned}\mathrm{A}&=\sum_{p=-\infty}^{+\infty}\sum_{q=-\infty}^{+\infty}b_{pq}\cos\frac{p\pi\mathrm{X}}{a}\cos\frac{q\pi\mathrm{Y}}{b},\\ \mathrm{B}&=\sum_{p=-\infty}^{+\infty}\sum_{q=-\infty}^{+\infty}b_{pq}\sin\frac{p\pi\mathrm{X}}{a}\sin\frac{q\pi\mathrm{Y}}{b},\end{aligned}\right.$$

il vient

$$(4)\qquad b_{mn}=\frac{\sigma\mathrm{A}\cos\frac{m\pi\mathrm{X}}{a}\cos\frac{n\pi\mathrm{Y}}{b}-\sigma\mathrm{B}\sin\frac{m\pi\mathrm{X}}{a}\sin\frac{n\pi\mathrm{Y}}{b}}{\pi^4\left(\frac{m^2}{a^2}+\frac{n^2}{b^2}\right)^2-\alpha^2}$$

et les fonctions propres sont, par (2),

$$(5)\qquad w=4\sigma\sum_{m=0}^{+\infty}\sum_{n=0}^{+\infty}\frac{\left(\begin{aligned}&\mathrm{A}\cos\frac{m\pi\mathrm{X}}{a}\cos\frac{n\pi\mathrm{Y}}{b}\cos\frac{m\pi x}{a}\cos\frac{n\pi y}{b}\\ &\quad-\mathrm{B}\sin\frac{m\pi\mathrm{X}}{a}\sin\frac{n\pi\mathrm{Y}}{b}\sin\frac{m\pi x}{a}\sin\frac{n\pi y}{b}\end{aligned}\right)}{\pi^4\left(\frac{m^2}{a^2}+\frac{n^2}{b^2}\right)^2-\alpha^2}.$$

Il faut adjoindre les conditions aux limites :

$$w = 0, \qquad w = 0,$$

$$x = 0 \text{ et } x = a \left\{ \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \nu \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} = 0, \right. \qquad y = 0 \text{ et } y = b \left\{ \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} + \nu \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} = 0, \right.$$

pour un pourtour considéré comme appuyé (déformée et moment fléchissant nuls). Il est évident que ces conditions sont vérifiées pour $A = 0$.

Les fonctions propres seront donc

$$(5') \qquad w = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin \frac{m\pi X}{a} \sin \frac{n\pi Y}{b} \sin \frac{m\pi x}{a} \sin \frac{n\pi y}{b}}{\pi^4 \left[\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} \right]^2 - \alpha^2}.$$

L'identification de la solution nous avait conduit à l'équation (4), dans laquelle nous ferons $A = 0$; multiplions chaque membre par $\sin m(\pi X/a) \sin n(\pi Y/b)$ et sommons termes à termes :

$$\sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} b_{mn} \sin \frac{m\pi X}{a} \sin \frac{n\pi Y}{b} = B = -4\sigma B \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin^2 \frac{m\pi X}{a} \sin^2 \frac{n\pi Y}{b}}{\left[\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} \right]^2 \pi^4 - \alpha^2}.$$

L'équation aux valeurs propres est donc :

$$(6) \qquad -\frac{1}{4\sigma} = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\sin^2 \frac{m\pi X}{a} \sin^2 \frac{n\pi Y}{b}}{\pi^4 \left[\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} \right]^2 - \alpha^2}.$$

Les fréquences propres de la plaque non chargée ($\sigma = 0$) seront telles que le dénominateur du second membre soit nul :

$$\left[\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} \right]^2 \pi^4 = \alpha^2, \qquad \text{d'où si } k = 0 : \quad N = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{D}{mh}} \left[\frac{m^2}{a^2} + \frac{n^2}{b^2} \right] \quad ({}^2).$$

On ne peut pas mettre (6) sous forme finie et sa discussion serait délicate ; cependant, en prenant quelques cas particuliers limites (plaque carrée chargée au centre et au quart de la plaque), charge nulle et infinie, les asymptotes et les zéros du second membre détermineront la plage de variation de la suite des fréquences propres. Le calcul numérique donne pour ces deux cas particuliers :

1° $X/a = Y/b = 1/2$:

$\beta = \frac{\alpha a^2}{\pi^2}$											
asymptotes...	2		10		18		26		34		50
zéros.......		7		14,8		23,1		30,3		42,8	

2° $X/a = Y/b = 1/4$:

$\beta = \frac{\alpha a^2}{\pi^2}$									
asymptotes...	2		5		8		10		13
zéros.......		3,8		6,7		9,1		11,6	

(*) Séance du 24 février 1958.

(1) Y. Jullien, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 107 S à 108 S.

(2) S. Timoshenko, *Théorie des vibrations*, Ch. Béranger, Paris, 1939, p. 435.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Vibrations forcées d'une suspension très diluée de petites sphères élastiques ; application à diverses actions destructrices des ultrasons.* Note de M. **Marcel Gourceaux**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Considérons d'abord une seule sphère élastique suffisamment petite pour que toutes ses fréquences propres soient largement supérieures à celles des ultrasons usuels. Faisons-la vibrer sur une fréquence N; une certaine puissance P est nécessaire pour entretenir ces vibrations forcées. Si l'on augmente P, l'amplitude s des vibrations croît et il existe un maximum de P à ne pas dépasser si l'on ne veut pas détruire la sphère. Nous ferons alors l'hypothèse suivante : la destruction se produira lorsque la dilatation θ dépassera une certaine valeur k caractéristique de la substance constituant la sphère, les équations linéaires habituelles de l'acoustique restant pratiquement applicables jusqu'à ce moment, en particulier :

$$\frac{\partial^2 s}{\partial t^2} = a^2 \frac{\partial}{\partial r}\left[\frac{2s}{r} + \frac{\partial s}{\partial r}\right] \quad \text{et} \quad \theta = \frac{2s}{r} + \frac{\partial s}{\partial r}.$$

(A noter que cette hypothèse, convenablement adaptée, semble susceptible d'apporter des éclaircissements dans diverses questions dont la théorie n'est pas encore satisfaisante, mais nous nous limiterons présentement à certaines actions des ultrasons.)

On est ainsi conduit au résultat suivant : la valeur de P entraînant la destruction de la sphère est proportionnelle au cube de la fréquence N. A première vue, cette « loi du cube » peut paraître paradoxale puisqu'elle présente le danger de destruction comme s'éloignant lorsque N s'élève, mais nous allons préciser ses conditions d'application en considérant les vibrations forcées d'une suspension très diluée de petites sphères élastiques. Soumettons le bain à une puissance P suffisante pour que la cavitation se produise à chacune des fréquences N successivement employées. On doit s'attendre à ce que le processus de destruction change complètement suivant la position de N par rapport à une certaine fréquence N_0 caractéristique de la suspension :

1° $N < N_0$: la fréquence étant trop faible, les petites sphères ne participent pas à la vibration et sont directement détruites par les explosions des bulles de cavitation;

2° $N > N_0$: les sphères participent à la vibration et convertissent en énergie vibratoire supplémentaire l'énergie apportée par les explosions des

bulles de cavitation; c'est alors que la « loi du cube » s'applique. Reste à vérifier expérimentalement ce double mécanisme de destruction. On peut d'abord obtenir un accord qualitatif intéressant en étudiant l'hémolyse ultrasonore; l'approximation géométrique « globule rouge = sphère » est trop grossière pour permettre un contrôle de la « loi du cube », mais le schéma d'ensemble est satisfait (avec N_0 vers 100 kc). On peut obtenir un accord quantitatif encourageant en tentant d'appliquer les considérations précédentes aux actions oxydantes des ultrasons en milieu obligatoirement aqueux; l'eau oxyde en raison de la destruction de certaines de ses molécules et, du fait de sa structure moléculaire si spéciale, fournit à la fois le liquide transmettant la puissance destructrice et les groupements moléculaires (à structure cristalline glaciaire) qui seront détruits. Ici, l'expérience fixe N_0 vers 300 kc et les résultats des mesures [1] faites pour $N > N_0$ satisfont à

$$\frac{P}{P'} = \left(\frac{N}{N'}\right)^3$$

de façon acceptable, P et P′ désignant les puissances nécessaires pour obtenir le même rendement aux fréquences N et N′.

Pour terminer, notons que, si ces actions oxydantes sont bien liées à la structure moléculaire de l'eau, leur rendement doit être une fonction décroissante de la température, surtout au-delà de 40° C (puisque la luminescence ultrasonore n'est plus possible au-delà de cette température) : le contrôle expérimental [2] est là aussi satisfaisant.

(1) A. Dognon, *Les ultrasons et leurs applications*, p. 97.
(2) Weissler, Cooper et Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1769.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur les mouvements plans et permanents d'un liquide pesant et homogène.* Note (*) de M. **René Gouyon**, présentée par M. Henri Villat.

Nous indiquons ici une nouvelle mise en équations des mouvements plans, permanents des liquides pesants et nous en donnons deux applications.

Notations. — OX horizontal, OY vertical ascendant : OXY est un repère galiléen par rapport auquel le champ des vitesses est permanent; $\sqrt{g}\,\psi(X, Y)$, fonction de courant relative à ce repère; $\sqrt{g}\,f(\psi)$, tourbillon correspondant.

Mise en équations. — Dans l'hypothèse qu'aucune vitesse n'est verticale, on détermine les mouvements envisagés (sous réserve d'une condition éventuelle

de fond) par le système

$$\text{(I)}\quad \begin{cases} (1) & \dfrac{\partial^2\psi}{\partial X^2}+\dfrac{\partial^2\psi}{\partial Y^2}=f(\psi), \\ (2) & \left(\dfrac{\partial\psi}{\partial X}\right)^2+\left(\dfrac{\partial\psi}{\partial Y}\right)^2=2F(X,\psi), \end{cases}$$

la fonction F étant telle que l'équation de la ligne libre ($\psi=0$), soit

$$(3)\qquad Y=C-F(X,0)$$

(avec $C=$ Cte). Cherchant les solutions de (1) et (2) sous la forme

$$\frac{\partial\psi}{\partial X}=G(X,\psi),\qquad \frac{\partial\psi}{\partial Y}=H(X,\psi),$$

on exprime F, G, H en fonction d'une inconnue auxiliaire unique Z (fonction de ψ et X) par

$$F=\frac{\partial Z}{\partial X}+\varphi,\qquad G=-\frac{\partial Z}{\partial\psi},\qquad H=\pm\sqrt{2\left(\frac{\partial Z}{\partial X}+\varphi\right)-\left(\frac{\partial Z}{\partial\psi}\right)^2},$$

avec

$$\varphi=\int_0^{\psi}f(\tau)\,d\tau.$$

L'équation que vérifie Z (les conditions aux limites mises à part) s'écrit

$$(4)\qquad 2\left(\frac{\partial Z}{\partial X}+\varphi\right)\frac{\partial^2 Z}{\partial\psi^2}-\left(2\frac{\partial^2 Z}{\partial X\,\partial\psi}+\varphi'\right)\frac{\partial Z}{\partial\psi}+\frac{\partial^2 Z}{\partial X^2}=0.$$

Quant à (3), l'équation de la ligne libre $\psi=0$ (soit L) est $Y=Y_L(X)$, avec

$$(5)\qquad Y_L(X)=\int_{+}\frac{\dfrac{\partial Z}{\partial\psi}(X,0)}{\sqrt{2\dfrac{\partial Z}{\partial X}(X,0)-\left|\dfrac{\partial Z}{\partial\psi}(X,0)\right|^2}}\,dX,$$

en sorte que la condition (3) de surface libre se traduit par

$$(6)\qquad \frac{\partial Z}{\partial X}(X,0)=C-Y_L.$$

Première application. — Si l'on se donne arbitrairement $Y_L(X)$, tel que $Y_L(X)<C$ pour tout X, cela revient à imposer à Z, non plus l'équation unique qui résulterait de l'élimination de Y_L entre (5) et (6), mais ces *deux* équations, c'est-à-dire

$$\frac{\partial Z}{\partial X}(X,0)=C-Y_L,$$

équivalente à

$$Z(X,0)=CX-\int Y_L(X)\,dX\qquad\text{et}\qquad \frac{\partial Z}{\partial\psi}(X,0)=a(X),$$

avec

$$a(X) = +\sqrt{\frac{2(C - Y_L)\, Y_L'^2}{1 + Y_L'^2}}.$$

Le problème ainsi posé est du type Cauchy-Kovalewska. On obtient ainsi le théorème suivant, généralisation d'un théorème établi entre autres par M. Villat dans le cas irrotationnel ($\varphi \equiv 0$) [1].

Au voisinage d'une ligne libre analytique régulière arbitrairement donnée, il existe un écoulement permanent dans lequel le tourbillon est une fonction analytique arbitrairement donnée de la fonction de courant.

Deuxième application. — Les mouvements barotropes (c'est-à-dire à lignes de courant isobares) sont définis par le système

$$\text{(II)} \qquad \begin{cases} \dfrac{\partial^2 \psi}{\partial X^2} + \dfrac{\partial^2 \psi}{\partial Y^2} = f(\psi), \\ \left(\dfrac{\partial \psi}{\partial X}\right)^2 + \left(\dfrac{\partial \psi}{\partial Y}\right)^2 = -2Y + 2h(\psi). \end{cases}$$

On le traite comme ci-dessus, à une permutation près des rôles de X et Y : le calcul, supposant cette fois qu'aucune vitesse n'est horizontale, n'a donc qu'une validité locale (dans un voisinage remplissant cette condition), mais cela est sans inconvénient pour la démonstration d'unicité que nous avons en vue.

L'équation (4) ainsi transposée, et où l'on fait

$$Z(\psi, Y) = -\frac{Y^2}{2} + [h(\psi) - \varphi(\psi)]\, Y + \nu(\psi)$$

détermine cette fois φ, h, ν. Plus précisément, des quadratures élémentaires conduisent au paramétrage (où K, C_1, C_2 sont des constantes)

$$\psi = \frac{1}{2K^3}\left[\text{Log}\left|\frac{\varphi'}{\varphi' + 2K}\right| + \frac{2K}{\varphi' + 2K} + C_1\right],$$

$$h = \frac{1}{2K^2}\left[\text{Log}\left|\frac{\varphi'}{\varphi' + 2K}\right| - \frac{2K}{\varphi' + 2K} + C_2\right], \qquad \nu' = -\frac{1}{2K}\left[\text{Log}\left|\frac{\varphi'}{\varphi' + 2K}\right| + C_2\right].$$

L'équation définitive

$$d\psi = \pm\sqrt{\frac{\varphi'}{K^2(\varphi' + 2K)} - \left(KY + \nu' + \frac{1}{K}\right)^2}\, dX - (KY + \nu')\, dY$$

conduit à poser

$$\frac{\varphi'}{\varphi' + 2K} = e^{2\theta}, \qquad \xi = K^2 X, \qquad \eta = K^2 Y - \frac{C_2}{2}.$$

Il vient ainsi

$$\psi = \frac{1}{2K^3}(2\theta - e^{2\theta}) + \text{Cte}$$

et l'on définit finalement $\theta(X, Y)$, en même temps qu'une inconnue auxiliaire

$\alpha(X, Y)$, par le système

$$\xi = \alpha - e^{\theta} \sin \alpha + \text{Cte}, \qquad \eta = \theta + e^{\theta} \cos \alpha + \text{Cte}.$$

Donc : *les seuls mouvements barotropes de la classe envisagée sont les houles de Gerstner.*

Regroupement de résultats antérieurs. — Mme Dubreil-Jacotin a montré (²) que les équations (II) sont aussi celles qui définissent les mouvements permanents et barotropes, dans le champ de la pesanteur, soit pour un liquide *hétérogène*, soit pour un fluide homogène *compressible* dans l'hypothèse adiabatique. Et J. Kiebel (³) avait identifié ces derniers mouvements aux houles de Gerstner, mais par des considérations étrangères à cette forme d'équations et sous des hypothèses qui sont moins nettement explicitées.

Il est maintenant établi en toute rigueur que les houles de Gerstner sont la seule solution des problèmes qu'on vient d'énumérer, et de tous ceux dont la résolution équivaut à celle du système (II).

(*) Séance du 24 février 1958.

(¹) Si $\varphi \equiv 0$, le résultat est une conséquence immédiate du résultat classique de Schwarz. Mais M. Villat explicite de plus la solution au voisinage de la ligne libre, convenablement paramétrée.

(²) *Acc. Nazionale dei Lincei*, **21**, 6e série, 1er sem. fasc. 5, mars 1935, p. 344-346.

(³) *Revue de Math. Ap. et de Mécanique*, Moscou, **1**, fasc. I, 1933, p. 51-54.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la dynamique des écoulements fluides à deux phases.* Note (*) de MM. **Lionel H. Lemaire** et **Peter Grassmann**, présentée par M. Henri Villat.

Il n'a pas encore été possible d'établir les lois régissant la dynamique des systèmes fluides de deux phases sous une forme aussi générale que le permettent pour une seule phase les équations de Navier et Stokes. Cependant, dans le cas où une phase gazeuse se trouve dispersée à l'état de bulles dans une phase liquide continue, il semble possible de comparer et de coordonner les différents résultats expérimentaux obtenus jusqu'à ce jour.

En effet il apparaît clairement, que parmi les innombrables variables qui peuvent intervenir, cinq ont une influence prépondérante sur le phénomène; ce sont :

— le diamètre des bulles gazeuses d;
— la vitesse de déplacement des bulles relativement à la phase liquide v;
— la densité de la phase liquide ρ;
— la viscosité dynamique de la phase liquide μ;
— la tension superficielle de la phase liquide σ.

Les propriétés physiques de la phase gazeuse ne jouent par contre qu'un rôle

secondaire. Si l'on ajoute aux cinq variables mentionnées la constante dimensionnelle g représentant l'accélération de la pesanteur, les méthodes usuelles de l'analyse dimensionnelle, font apparaître les trois produits sans dimension Re, We et Fr, ce qui permet de représenter dans tout système de coordonnées Re, We et Fr les relations observées entre ces produits par des surfaces.

Or il est aisé de montrer que le seul produit sans dimension des trois produits Re, We et Fr, qui ne contienne avec la constante g que les grandeurs physiques ρ, μ et σ caractérisant la phase liquide est de la forme $\mathrm{Fr}.\mathrm{We}^{-3}.\mathrm{Re}^{4}$; en effet la variable v disparaît dans toute expression de la forme $\mathrm{We}^{p}.\mathrm{Fr}^{q}.\mathrm{Re}^{-2(p+q)}$ et la variable d dans toute expression de la forme $\mathrm{Re}^{m}.\mathrm{We}^{n}.\mathrm{Fr}^{m+n}$, ce qui conduit au résultat énoncé. Cette équation détermine donc une surface d'état aisée à construire dans un système de coordonnées rectangulaires.

Sachant que dans le domaine des écoulements laminaires la condition d'équilibre entre les forces de poussée ascensionnelle et de tension superficielle peut s'écrire $\mathrm{We}/\mathrm{Fr} = 6(\mathrm{D}/d)$ (où D représente le diamètre de l'orifice servant à produire les bulles), tandis que la formule de Stokes s'énonce : $\mathrm{Re} = 18.\mathrm{Fr}$, on constate que l'intersection des deux plans ainsi définis se trouve dans le voisinage immédiat de la surface d'état $\mathrm{Fr}.\mathrm{We}^{-3}.\mathrm{Re}^{4} = \rho.\sigma^{3}/\mu^{4}.g = \mathrm{Cte}$ (pour un état physique donné de la phase liquide).

Pour les valeurs du nombre de Reynolds supérieures à une certaine limite voisine de 2, des mesures très exactes de Peebles et Garber ([1]) font apparaître la relation $v = 0{,}33.g^{0,76}.(\rho/\mu)^{0,52}.(d/2)^{1,28}$; il semble intéressant de remarquer, que ce résultat peut se mettre sous la forme $\mathrm{Re}^{2,08} = 2900.\mathrm{Fr}^{3,04}$, qui pourrait traduire une loi physique de la forme $\mathrm{Re}^{2} = c.\mathrm{Fr}^{3}$, c étant une constante. Ce serait là un intéressant prolongement de la formule de Stokes : $\mathrm{Re} = 18.\mathrm{Fr}$.

Dans le domaine des écoulements turbulents les résultats d'expériences peuvent également se mettre sous la forme de relations entre les nombres We, Re et Fr, comme le montrent les mesures de Peebles et Garber, mais la coïncidence des surfaces ainsi déterminées avec la surface d'état devient très inexacte par suite de l'effet croissant d'autres forces, en particulier du côté de la phase gazeuse.

(*) Séance du 24 février 1958.

([1]) F. N. Peebles et H. J. Garber, *Chem. Eng. Progress*, 49, 1953, p. 88.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Hérédité discontinue dans les systèmes dynamiques*. Note (*) de M. **Théodore Vogel**, présentée par M. Joseph Pérès.

Nous avons consacré récemment deux Notes ([1]), dont nous conserverons ici la terminologie, à l'étude des systèmes dynamiques régis par l'équation

$$\ddot{x} + g(x, \dot{x}) + \int_0^t f(x, \dot{x})\, dt = 0. \qquad \text{(E)}$$

Nous ramenions (E) à un système différentiel du premier ordre dans R^3, les variables étant x, $\dot{x}$ et $-\ddot{x}$; pour rester dans les hypothèses de régularité habituelles, nous étions alors amené à supposer f et g holomorphes. Or, on voit sur (E) que cette hypothèse est assez naturelle en ce qui concerne g; mais que le plus qu'on puisse raisonnablement demander à f, c'est d'être continue par morceaux. D'ailleurs, une telle action héréditaire, ou une telle mémoire, constituent, semble-t-il, une hypothèse très adéquate dans certaines questions de physique.

Il n'est donc pas inutile de voir comment se modifient les résultats de ([1]) lorsqu'on suppose f discontinue sur une certaine courbe T du plan x, $\dot{x}$, base d'un cylindre droit C qui partage l'espace en deux régions, l'une « intérieure » qui contient l'origine, l'autre « extérieure ». Soit f_i et f_e les expressions holomorphes que prend f respectivement dans ces deux régions : (E) pourra être étudiée suivant les méthodes de ([1]) dans chacune d'entre elles, par l'intermédiaire des systèmes

$$(D_\alpha) \qquad \frac{dx}{y}=\frac{dy}{-z_\alpha}=\frac{dz_\alpha}{F_\alpha(x,\,y,\,z_\alpha)}=dt,$$

où $z_\alpha \equiv -\left(g+\int_0^t f_\alpha\,dt\right)$; $F_\alpha \equiv y g_{,x} - z_\alpha g_{,y} + f_\alpha$; $\alpha = i$ ou e. Les deux fonctions z sont le prolongement l'une de l'autre, $\dot{x}$ et $\dot{y}$ restent continues à la traversée de C, et par suite le mouvement sur un arc de trajectoire (D_i) se continue sur l'arc de (D_e) qui le prolonge, sans changement de sens ; tout au plus, y aura-t-il une « réfraction » due à la discontinuité de $\dot{z}$.

Nous pouvons toujours choisir l'origine des x de manière que O soit un point singulier de (D_i); celui de (D_e) sera un point Ω de l'axe Ox, intérieur ou extérieur à C. L'examen des différents cas qui peuvent se présenter suivant la nature de O et de Ω est long à cause de leur nombre élevé, mais sans difficultés ; nous nous bornerons ici à en donner les résultats généraux.

Lorsque Ω est intérieur à C, le caractère topologique des trajectoires est le même qu'en l'absence de discontinuité, la réfraction étant un accident banal. Si l'un des points singuliers (soit Ω) a un caractère focal, il lui correspond à l'extérieur de C une surface singulière U, prolongée à l'intérieur par le support des trajectoires de (D_i) qui s'appuient sur $U \cap C$. S'il y a sur U un cycle limite extérieur à C, la solution périodique correspondante existe ; si le cycle limite est intérieur, il est inopérant. Si c'est O qui a le caractère focal, il suffit de permuter, dans ce qui précède, les mots « extérieur » et « intérieur ».

Il ne se produit rien d'essentiellement nouveau lorsque Ω est extérieur à T, mais certains cas particuliers sont chargés de signification pour le physicien : ainsi, lorsque O est un foyer ou un col-foyer instable, Ω un nœud ou un foyer stable, le système peut commencer par évoluer comme s'il tendait vers un régime périodique, puis, après avoir presque atteint celui-ci et l'avoir gardé assez longtemps, « redescendre » vers un état quiescent situé à distance finie.

L'observation d'un tel système pourra pendant longtemps faire croire à l'absence d'hérédité, alors que celle-ci n'est que latente, et se manifestera ultérieurement. Il suffit que les conoïdes V_i, V_e coupent C sous un angle faible, pour que le changement apparaisse comme aussi brusque qu'il semblait imprévisible.

Naturellement, si l'hypothèse d'une discontinuité (et celle-ci aurait pu porter sur $g_{,x}$ ou sur $g_{,y}$ au lieu de f, sans qu'il n'y ait rien à changer ci-dessus) a rendu la discussion très facile, le comportement est analogue pour des systèmes continus très voisins; ainsi, dans l'exemple précédent, on reconnaît *a posteriori* une extension de ce qui est bien connu pour des systèmes dans R^2 qui admettraient deux foyers, ou un nœud et un foyer.

L'originalité est plus profonde si l'on substitue, à l'intégrale héréditaire de (E), une intégrale de Stieltjes avec répartition discontinue de masses, de manière que lorsque l'affixe passe au-dessus de certains points de xOy, sa cote z varie brusquement, aussi bien que dz/dt. Soit T le lieu des points porte-masses, C le cylindre droit de base T, Z_k la famille des surfaces d'équation $z - g(x, y) = k$: partant d'un point intérieur à C, l'affixe parcourra la surface Z_0 de manière que sa projection sur xOy soit l'affixe du système spontané $dx/y = -dy/g = dt$; s'il rencontre C au-dessus d'un point de masse m, il sautera sur la surface Z_m, le long de la génératrice de C, et se déplacera sur cette surface de manière que sa projection sur xOy obéisse au système $dx/y = -dy/(g+m) = dt$; et ainsi de suite. Les différentes familles de trajectoires projetées auront leurs points singuliers sur l'axe Ox, aux abscisses qui satisfont à l'équation $g(x, 0) + m = 0$; on pourra d'ailleurs supposer que le point singulier pour $m = 0$ est l'origine. Suivant les valeurs que prennent $g_{,x}(x, 0)$ et $g_{,y}(x, 0)$ lorsque x est une racine de l'équation en g et m, la nature du point singulier pourra être différente, de sorte que la trajectoire projetée pourra être composée d'arcs paraboliques, spiraux, hyperboliques, etc., raccordés sur T, et traversant ou ne traversant pas cette courbe, suivant les cas. Sans entrer dans le détail de la discussion, on voit que les variables x, y (seules directement observables, l'hérédité z caractérisant une propriété latente) définissent un *système déferlant*, qui pourra présenter des solutions périodiques dans des conditions que nous avons étudiées ailleurs (²). Ces solutions ne peuvent exister sans que z ne soit également périodique, ce qui suppose que les discontinuités de l'hérédité sont de signes alternés; mais il n'est pas impossible qu'à défaut de régime vraiment périodique, un système à hérédité discontinue monotone ait une évolution récurrente au sens de Birkhoff.

(*) Séance du 24 février 1958.

(¹) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1224 et 246, 1958, p. 59.

(²) *Bull. soc. mat. Fr.*, 81, 1953, p. 63-75; *Rend. sem. mat. Padova*, 22, 1953, p. 64-80.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Emploi de la méthode de Monte-Carlo pour la détermination du volume critique d'un cylindre.* Note de MM. **Gérard Bouquet**, **Marc Feix**, **Paul Nicourd** et Mme **Cécile Sajaloli**, transmise par M. Francis Perrin.

Les auteurs étudient la méthode de Monte-Carlo appliquée à un problème de calcul de volume critique en neutrons rapides dans une géométrie déjà complexe (cylindre fini). La combinaison de méthodes théoriques et de remarques pratiques concernant le calcul sur machine électronique donne une bonne précision. On sait que le rendement de la méthode de Monte-Carlo croît avec la complexité du problème.

Nous nous plaçons dans le cas simplifié des chocs isotropes et des neutrons monocinétiques. Le milieu est alors défini par deux constantes : Σ la section efficace (s. e) macroscopique totale et τ le nombre moyen de neutrons par choc. Si Σ_f, Σ_c et Σ_s sont les s. e. de fission, de capture et de diffusion, et ν le nombre moyen de neutrons par fission, on a

(1) $$\Sigma = \Sigma_f + \Sigma_c + \Sigma_s \quad \text{et} \quad \Sigma\tau = \nu\Sigma_f + \Sigma_s.$$

L'équation intégrale de Boltzmann s'écrit :

(2) $$\begin{cases} \psi(\vec{r}) = \int K(\vec{r}_0, \vec{r})\,\psi(\vec{r}_0)\,dv_0, \\ K(\vec{r}_0, \vec{r}) = \dfrac{\tau\Sigma \exp\left[-\Sigma\,|\vec{r} - \vec{r}_0|\right]}{4\pi\,|\vec{r} - \vec{r}_0|^2}, \end{cases}$$

[$\psi(\vec{r})$ représente la densité de naissance]. On résout par la méthode de Monte-Carlo en déplaçant le neutron du point $\vec{r}_0$ au point $\vec{r}$ grâce au tirage de trois nombres aléatoires. La figure 1 explicite les différentes grandeurs géométriques :

(3) $$M_0M = l = -\frac{\operatorname{Log}\varepsilon_l}{\Sigma}, \qquad \cos\theta = \mu = 1 - 2\varepsilon_\theta, \qquad \varphi = \pi\varepsilon_\varphi,$$

ε_l, ε_θ, ε_φ sont trois nombres équirépartis sur 0 — 1.

Le neutron une fois déplacé, on peut décider de sa descendance τ^* ou $\tau^* + 1$ (* indique la partie entière), grâce au tirage d'un nombre aléatoire ε_d. On peut encore affecter au nouveau neutron le poids τ.

On applique en gros ce schéma, mais en tenant compte des remarques suivantes :

a. L'espace est stratifié en tores de sections rectangulaires et après un choc les neutrons sont rassemblés au centre de chaque rectangle. Nous savons qu'à condition que les dimensions soient petites devant le libre parcours moyen total (pratiquement inférieures à 0, 1), l'erreur est négligeable [1].

b. Le calcul du déplacement est effectué huit fois grâce à l'emploi des variables

compensées (²). Ce procédé consiste à doubler le tirage de ε par le tirage de $1-\varepsilon$ (ce qui entraîne, pour trois variables, l'apparition de huit combinaisons). Avec les relations (3) il vient $-\mu$ et $-\cos\varphi$ comme variables compensées de μ et $\cos\varphi$.

c. Dans le but d'accélérer le calcul, 101 ε_l, 100 ε_θ et 99 ε_φ sont stockés en mémoire (les logarithmes et les lignes trigonométriques sont précalculés). On prend comme ε_l les nombres 0, 1/100, 2/100, ..., 100/100, comme ε_θ : 1/200, 3/200, ..., 199/200 et comme ε_φ : 1/100, 2/100, ..., 99/100: les ordres de présentation de tous ces nombres étant aléatoires. Il vient, en tenant compte de l'emploi des variables compensées :

$$(4)\qquad \Sigma l = -\operatorname{Log}\frac{\varepsilon_l}{2},\qquad \mu=\varepsilon_\theta,\qquad \varphi=\frac{\pi}{2}\varepsilon_\varphi.$$

Lorsqu'on a épuisé une liste, on revient à son début.

d. La fonction densité de naissance étant maintenant représentée par le nombre de neutrons nés dans la zone *i*, le passage d'une génération à la suivante (c'est-à-dire l'itération de l'opérateur K) se fait en ajoutant $\tau/8$ au nombre de neutrons naissant de la génération $\alpha+1$ pour la case d'arrivée. On déplace les neutrons un par un en tenant compte éventuellement d'un poids fractionnaire.

e. Pour ne pas avoir de générations allant en s'amplifiant (ce qui allonge le temps de calcul) dans le cas d'un régime surcritique, ou en s'amenuisant (ce qui perd de la précision) dans le cas d'un régime souscritique, on normalise chaque génération en multipliant chaque composante Φ_i par M/somme de Φ_i.

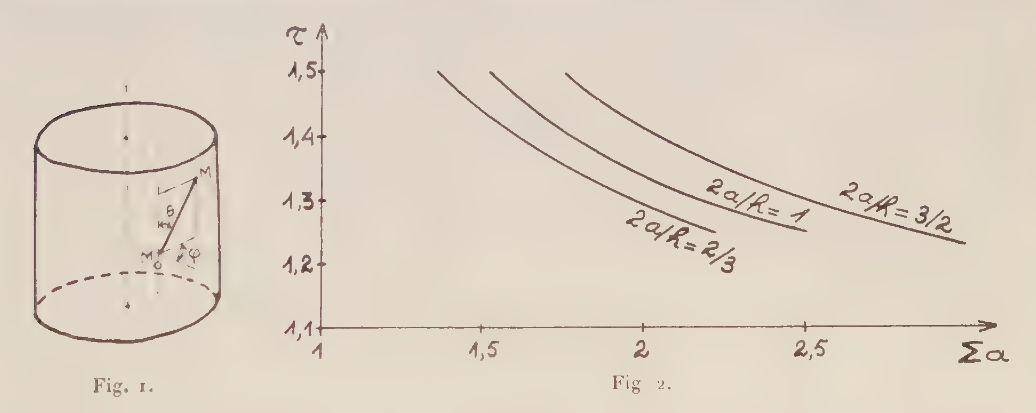


Fig. 1.

Fig. 2.

On notera que l'emploi de *a* permet ceux de *b* et *e*. En effet, sans la stratification, le volume des calculs serait multiplié par 8 à chaque génération et deviendrait rapidement prohibitif.

A chaque génération, on calcule le rapport μ_α du nombre de neutrons naissants dans le système (avant la normalisation) à M, nombre de neutrons normalisés. On obtient ainsi une série qui, aux fluctuations près, tend vers la valeur propre fondamentale de l'opérateur K.

L'expérience prouve, que l'asymptote une fois atteinte, la répartition des μ_α autour de la valeur moyenne est gaussienne. On dispose ainsi d'une série de n mesures de μ et l'on calculera l'erreur à craindre.

Le tableau suivant (que traduit la figure II) donne les valeurs de τ pour différents rayons critiques de cylindres nus et différentes valeurs du paramètre $2a/h$ (a = rayon du cylindre, h = hauteur). σ est l'écart quadratique moyen centré divisé par $\sqrt{n}$ (erreur à craindre).

$\tau \pm \sigma.$

Σa \ $\frac{2a}{h}$	$\frac{2}{3}$.	1.	$\frac{3}{2}$.
1,4................	1,4804 ± 0,0026	–	–
1,6................	1,4031 ± 0,0020	1,4655 ± 0,0018	–
1,8................	1,3433 ± 0,0025	1,3946 ± 0,0020	1,4841 ± 0,0025
2,0................	1,2936 ± 0,0019	1,3394 ± 0,0019	–
2,1................	–	–	1,3892 ± 0,0021
2,2................	–	1,2958 ± 0,0018	–
2,4................	–	1,2628 ± 0,0013	1,3227 ± 0,0015
2,7................	–	–	1,2728 ± 0,0020
3,0................		–	1,2324 ± 0,0014

La méthode s'étend sans difficulté au cas où l'on met un réflecteur et au cas où l'on considère une théorie à plusieurs groupes d'énergie. Les calculs ont été effectués sur un ordinateur IBM 650.

Dans le cas du plutonium de densité 19, si l'on prend $\tau = 1,48$, $\Sigma = 0,3692\ \text{cm}^{-1}$, il vient, pour un cylindre de diamètre égal à la hauteur ($h = 2a$) :

$$\Sigma a = 1,62 \qquad \text{soit} \qquad a = 4,36\ \text{cm}.$$

Rappelons que pour une sphère, on obtenait :

$$\Sigma a = 1,75 \qquad \text{soit} \qquad a = 4,74\ \text{cm}.$$

(1) G. Bouquet et al., *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 165.

(2) J. M. Hammersley and K. W. Morton, *Proceedings of the Cambridge philosophical Society*, 52, p. 449.

L. C. A. Annexe de Limeil (S. et O.)

RELATIVITÉ. — *Discussion d'une solution particulière des équation de la Relativité générale, obtenue en choisissant comme tenseur d'impulsion-énergie, le tenseur de la théorie électromagnétique de Born-Infeld.* Note (*) de M. **Jean Lameau**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une précédente Note (1), on a obtenu la solution particulière suivante :

$$(1) \qquad r\gamma = r + (\Lambda + \chi)\frac{r^3}{3} - \chi r_0^2 \int_\alpha^r \sqrt{1 + \frac{r^4}{r_0^4}}\, dr.$$

1. Étudions le comportement de cette solution pour les grandes valeurs de r, dans le cas où α est beaucoup plus grand que r_0. En négligeant Λ, et en limitant aux deux premiers termes le développement de la racine carrée qui figure dans (1), on trouve facilement que

$$\gamma = 1 + \frac{\chi\alpha^3}{3}\frac{1}{r}. \tag{1.1}$$

Ceci est de la forme $\gamma = 1 - (2m/r)$, si l'on pose

$$\alpha = \left(-\frac{6m}{\chi}\right)^{\frac{1}{3}}. \tag{1.2}$$

2. Étudions maintenant le comportement aux grandes distances, pour α quelconque. Un calcul approché très simple montre que dans ce cas, on a sensiblement

$$\gamma = 1 - \frac{\chi r_0^2 k(\alpha, r_0)}{r}, \tag{2.1}$$

$k(\alpha, r_0)$ étant une constante d'intégration qui dépend des deux constantes α et r_0.

3. Étudions le comportement de la solution (1) pour les faibles valeurs de r. On a dans ce cas,

$$\int_\alpha^r \sqrt{1+\frac{r^4}{r_0^4}}\,dr = \int_\alpha^0 \sqrt{1+\frac{r^4}{r_0^4}}\,dr + \int_0^r \sqrt{1+\frac{r^4}{r_0^4}}\,dr$$
$$\simeq -\int_0^\alpha \sqrt{1+\frac{r^4}{r_0^4}} + \int_0^r \left(1+\frac{r^4}{2r_0^4}\right)dr.$$

On trouve finalement, en négligeant les puissances supérieures de r,

$$\gamma \cong 1 + \frac{\chi}{3}r^2 - \chi r_0^2\left[1 - \frac{1}{r}\int_0^\alpha \sqrt{1+\frac{r^4}{r_0^4}}\,dr\right].$$

La présence de l'intégrale montre que γ ne reste fini à l'origine que si

$$\int_0^\alpha \sqrt{1-\frac{r^4}{r_0^3}}\,dr = 0,$$

ce qui n'est possible que si $\alpha = 0$.

4. On a trouvé pour le tenseur d'impulsion-énergie :

$$T_1^1 = T_4^4\left(\frac{r^2}{r_0^2} + \frac{r_0^2}{r^2}\right)R(r) - 1;$$

$$T_2^2 = T_3^3 = \frac{r^2}{r_0^2}R(r) - 1; \qquad R(r) = \frac{1}{\sqrt{1+\frac{r^4}{r_0^4}}}.$$

Les autres composantes de T_ν^μ sont nulles.

Pour $r = 0$, on a donc

$$R(0) = 1; \qquad T_2^2 = T_3^3 = -1;$$

T_1^1 et T_4^4 tendent vers l'infini si r tend vers zéro.

Les expressions du champ et de l'induction montrent que, comme en théorie euclidienne, le champ reste fini à l'origine, alors qu'il n'en est pas de même pour l'induction.

(*) Séance du 24 février 1958.
(1) *Comptes rendus*, **245**, 1957, p. 2208.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Problème théorique posé par un modèle étendu de l'électron et du proton.* Note (*) de M. **Ernest Joachim Sternglass**, présentée par M. Louis de Broglie.

On considère les arguments concernant la stabilité et les propriétés relativistes des particules élémentaires prises comme sources étendues des champs électromagnétiques.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré que les expériences récentes de diffusion des électrons aux grandes énergies (2) sont compatibles avec un modèle étendu de l'électron et du proton.

Les déviations par rapport au comportement ponctuel qu'on attribuait uniquement aux dimensions du proton peuvent être expliquées en considérant les deux particules comme des sources étendues exponentielles dont les dimensions peuvent être fixées si l'on admet que leur masse au repos est entièrement d'origine électromagnétique. Cette Note examine les arguments théoriques opposés dans le passé, à de tels modèles.

Jusqu'aux expériences récentes avec électrons de hautes énergies, les résultats expérimentaux portaient seulement sur les interactions à grande distance des électrons dans la physique atomique si bien qu'une description de l'électron comme un point infiniment petit constituait une approximation satisfaisante. Il faut se souvenir toutefois qu'une pareille description n'est qu'une pure abstraction mathématique valable seulement dans des cas limités. Il fallait s'attendre à ce qu'elle devienne inadéquate pour décrire le comportement à partir d'entités physiques données de masses de charges et de moments magnétiques finies. Il n'est donc pas surprenant que toutes les tentatives basées sur l'abstraction de la particule ponctuelle fournissent nécessairement des infinis et conduisent à des contradictions. On peut montrer que les tentatives pour éviter ces infinis en modifiant les équations du champ sont physiquement équivalentes à l'hypothèse des dimensions finies pour les sources du champ. Ceci comprend les théories non linéaires de Born et d'Infeld (3), les théories du champ soustractives de Stueckelberg, Hönl, Bopp et de Broglie (4) ainsi que toutes les théories dans lesquelles des « coupures » ou « forces non-locales » sont introduites.

L'objection contre un modèle de source étendue la plus répandue dans la littérature est qu'une telle distribution de charge serait instable sous

l'action de forces électromagnétiques. On admet qu'un pareil électron se désintégrerait nécessairement en raison de la répulsion mutuelle de ses différentes parties à moins d'admettre une pression universelle d'origine non électromagnétique ([5]).

Un examen attentif de cet argument montre qu'il est basé sur l'hypothèse implicite qu'une distribution spatiale du champ d'une particule élémentaire peut être étudiée exactement dans les mêmes termes qu'une distribution de charge à l'échelle macroscopique; hypothèse sur laquelle Lorentz ([6]) avait déjà exprimé des doutes.

Dans une large mesure, cette erreur doit être attribuée aux limitations imposées par la forme inadéquate du langage ordinaire où les mots « distribution de charge » signifient toujours un ensemble de petites charges individuelles. Toutefois, nous n'avons en fait aucune justification logique ou expérimentale pour considérer une charge élémentaire elle-même comme une collection de charges plus petites auxquelles on peut appliquer les forces habituelles. L'expérience montre simplement que l'électron est la source d'un certain nombre de lignes de force électrique. Le symbole ρ ne signifie donc rien d'autre qu'une abréviation des mots « divergence du champ électrique » qui, comme l'expérience le montre, a une valeur différente de zéro dans un petit volume de l'espace.

En l'absence d'évidence expérimentale pour l'existence des charges plus petites que celles de l'électron il semble que les forces électrique et magnétique doivent être considérées comme agissant uniquement sur des charges élémentaires considérées comme des unités indivisibles, les champs étant évalués en moyenne sur le volume de la source.

Si l'on accepte donc de considérer l'électron comme une entité véritablement élémentaire, on doit donc rejeter, comme non justifiés logiquement, tous les arguments opposés au modèle étendu basé implicitement ou explicitement sur l'action physique indépendante de sous-quantités hypothétiques. Ceci s'applique par exemple à tous les arguments basés sur les infinis qui surgissent de tous les calculs de la « self réaction » de radiation où la force retardée due à un des éléments de la distribution des charges de l'électron sur un autre est calculée. La même hypothèse est également sous-jacente dans toutes les tentatives visant à construire un système de force interne non électromagnétique conçu pour retenir la distribution des charges de l'électron ainsi que dans tous les calculs qui impliquent la notion de tension interne élastique de rigidité ou de déformabilité de l'électron.

La même erreur est à l'origine de l'argument bien connu sur les propriétés de transformation relativiste d'un modèle étendu de l'électron. Cet argument se ramène à l'idée que les forces internes rigides qui maintiennent la charge ne se transforment pas comme le quadrivecteur des forces électro-

magnétiques alors que des forces non rigides introduiraient un nombre infini de degrés internes de liberté qui engendreraient des oscillations. Il est clair que dans nos conceptions ces arguments perdent toute signification puisqu'il n'y a pas de parties internes identifiables qui exercent des forces les unes sur les autres. Toutefois, il n'est pas incohérent de décrire des particules élémentaires comme des sources d'un champ de gravitation résultant de l'énergie électrostatique du champ, ce qui aboutirait à équilibrer les tensions gravifiques ([7]) lorsque la courbure locale de l'espace est suffisamment grande ([8]).

Il est clair que si les seules forces admissibles sont dues à l'action de charges extérieures agissant sur l'électron, celui-ci se comporte mathématiquement comme s'il était ponctuel. Cette façon d'éliminer les difficultés conceptuelles est très voisine du point de vue de Rosen et de March ([9]). Ces considérations éliminent également tout élément d'arbitraire dans le choix de la forme et des dimensions des fonctions covariantes à quatre dimensions destiné à décrire la source qu'il faut introduire pour traiter les particules élémentaires dans le cadre de la relativité ([10]).

En conclusion, nous pouvons dire que l'hypothèse d'une distribution de charge étendue est non seulement compatible avec les résultats expérimentaux mais conduit à d'importantes simplifications théoriques. Si l'on admet ainsi l'existence des sources finies et stables du champ électromagnétique comme fournie par l'expérience, les infinis associés avec des charges ponctuelles, de matière pondérable d'origine inconnue et de pression universelle non définie, disparaissent immédiatement. S'il est vrai qu'une pareille limitation semble difficile à accepter au premier abord, il faut remarquer qu'elle permet une description cohérente de tous les phénomènes observés et qu'elle ne constitue pas, en fait, une limitation plus grande que l'acceptation d'une limite empirique à la vitesse avec laquelle des signaux peuvent être transmis dans le monde physique.

Le modèle proposé supprime la distinction entre la matière pondérable et le champ. Puisqu'il décrit l'électron et le proton comme des sources stables du champ, il nous permet d'espérer que nous arriverons ainsi à une meilleure compréhension des aspects ondulatoires des particules matérielles et de leur relation avec le champ métrique et la théorie de la gravitation. Le développement et les conséquences des considérations précédentes feront l'objet de Publications ultérieures.

(*) Séance du 29 février 1958.

([1]) E. J. Sternglass, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1166.

([2]) R. Hofstadter, *Rev. Mod. Phys.*, 28, 1956, p. 214.

([3]) M. Born et L. Infeld, *Proc. Roy. Soc.*, A 144, 1934, p. 425.

([4]) *Voir* revue par H. Hönl, *Ergeb. d. Ex. Naturwiss.*, 26, 1952, p. 291.

([5]) H. Poincaré, *Rend. Palermo*, 21, 1906, p. 165.

([6]) H. A. Lorentz, *Theory of Electrons*, 2e éd., New-York, 1916, p. 215.
([7]) T. Regge et J. A. Wheeler, *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 1063.
([8]) C. Lanczos, *Rev. Mod. Phys.*, 29, 1957, p. 337.
([9]) N. Rosen, *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 298; A. March, *Naturwiss.*, 39, 1943, p. 49.
([10]) H. McManus, *Proc. Roy. Soc.*, A 195, 1948, p. 323; R. P. Feynman, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 939; L. de Broglie, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 157.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*.)

MÉTROLOGIE. — *Calcul effectif d'une courbe expérimentale par la clause de régularité. Application à la dérivation.* Note de M. **Pierre Vernotte**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On dégrossit le problème en le ramenant à la résolution d'inégalités linéaires à deux inconnues (en usant de relations générales très approchées entre les données, négligeant l'influence d'une des retouches, remplaçant par une inégalité deux inégalités serrées) et l'on améliore par retouches méthodiques progressives du tableau de différentiation successive. Le polynome de Newton obtenu permet la dérivation.

Nous avons, dans une Note précédente ([1]), indiqué la vanité d'une recherche de procédés d'interprétation des mesures entièrement objectifs lorsqu'on ne sort pas des conceptions classiques. Tout au plus indiquerons-nous, pour compléter les résultats de ladite Note, que, voulant calculer, en chaque point, un paramètre de forme d'une courbe expérimentale d'équation de nature connue, pour en déterminer ensuite une valeur moyenne, il y a lieu, pour diminuer l'aberrance des points, tout en effectuant le calcul du paramètre pour tous les points successifs, d'utiliser, pour ce calcul, les points de m en m seulement; quant au calcul de la moyenne, on utilisera d'abord une pondération binomiale d'un ordre très limité, 7 ou 8 par exemple, et l'on achèvera en tirant à la main une horizontale à travers le graphique déjà bien régularisé.

Nous répétons que la vraie solution du problème du dépouillement, est, dans tous les cas, l'usage de la clause de régularité. Une note antérieure ([2]) a montré que, tirant parti, d'une façon malheureusement seulement approchée, d'une propriété ([2]) du tableau des différences successives des valeurs (d'abscisses équidistantes) d'une fonction physique décroissante et tendant vers zéro, on pouvait ramener le problème à celui des retouches à apporter à quatre ordonnées seulement. Ce n'est pas encore une solution pratique, car il resterait à résoudre un système d'inégalités linéaires dans un espace à quatre dimensions. On arrive tant bien que mal à la solution en observant que la retouche à apporter à la première ordonnée n'intervenant qu'à peine, on peut, provisoirement, n'en pas tenir compte; et, d'autre part, on a à écrire deux inégalités opposées tellement serrées qu'on peut les remplacer par une égalité exacte, de sorte qu'il ne reste plus que deux retouches à déterminer par des inégalités : on les déterminera, comme nous l'avons indiqué, ([3]) par des constructions de géométrie plane.

Ceci n'est qu'un dégrossissage, parce que, d'une part, les relations écrites en application de la méthode entre six ordonnées retouchées consécutives, si approchées soient-elles, ne le sont pas au point de résister parfaitement à l'analyse, étonnamment fouillée, que constitue la différentiation successive, et, d'autre part, le nombre trop limité des données à utiliser, si l'on veut que les calculs restent pratiques, ne permet pas un ordre de différentiation assez élevé pour que joue pleinement [2] la clause de régularité (les ordonnées voisines des extrémités de l'intervalle expérimental devraient, seules, être assez mal déterminées). Il faudra donc exprimer d'autres conditions.

La relation approchée entre ordonnées retouchées consécutives est

$$(1)\quad \begin{aligned}(n+5)^2\,\mathrm{Y}_{n+6} = {} & (5n^2+43n+91)\,\mathrm{Y}_{n+5} - (10n^2+72n+131)\,\mathrm{Y}_{n+4} \\ & + (10n^2+58n+85)\,\mathrm{Y}_{n+3} - (5n^2+22n+24)\,\mathrm{Y}_{n+2} + (n+1)(n+2)\,\mathrm{Y}_{n+1}.\end{aligned}$$

Présentons les calculs dans le cas de sept ordonnées équidistantes y_i seulement. Nous admettrons que l'ordonnée retouchée est connue *a priori* (elle sert à mettre en place les ordonnées retouchées, ce qui est sans importance si l'on cherche une dérivée et serait arbitraire n'était la limitation par Λ des valeurs absolues des retouches ε_i possibles). La relation (1) donne les conditions

$$(2)\quad \left\{\begin{aligned} 25\,\mathrm{Y}_6 &= 93\,\mathrm{Y}_5 - 131\,\mathrm{Y}_4 + 85\,\mathrm{Y}_3 - 24\,\mathrm{Y}_2 + 2\,\mathrm{Y}_1, \\ 12\,\mathrm{Y}_7 &= 47\,\mathrm{Y}_6 - 71\,\mathrm{Y}_5 + 51\,\mathrm{Y}_4 - 17\,\mathrm{Y}_3 + 2\,\mathrm{Y}_2.\end{aligned}\right.$$

Négligeant, comme on l'a dit, l'influence de la retouche ε_1 et la retouche ε_4 étant posée nulle, on relie alors les retouches ε_2 et ε_3 aux retouches ε_5, ε_6, ε_7 :

$$(3)\quad \left\{\begin{aligned} 238\,\varepsilon_2 &= -4454\,\varepsilon_5 + 3570\,\varepsilon_6 - 1020\,\varepsilon_7 + \mathrm{H}_2, \\ 238\,\varepsilon_3 &= -1518\,\varepsilon_5 + 1078\,\varepsilon_6 - 288\,\varepsilon_7 + \mathrm{H}_3,\end{aligned}\right.$$

H_2 et H_3 étant les quantités connues

$$(4)\quad \left\{\begin{aligned} \mathrm{H}_2 &= 34\,y_1 - 238\,y_2 + 2108\,\mathrm{Y}_4 - 4454\,y_5 + 3570\,y_6 - 1020\,y_7, \\ \mathrm{H}_3 &= 4\,y_1 - 238\,y_3 + 962\,\mathrm{Y}_4 - 1518\,y_5 + 1078\,y_6 - 288\,y_7.\end{aligned}\right.$$

En écrivant que, dans (3), $|\varepsilon_2|$ et $|\varepsilon_3|$ sont bornés par Λ, ainsi que $|\varepsilon_5|$, $|\varepsilon_6|$ et $|\varepsilon_7|$, on obtient les inégalités imposant aux ε_i ce qu'exige l'expérience. Mais ceci ne suffirait pas à donner, pour les Y_i, un tableau de différentiation successive parfaitement satisfaisant, parce que, comme on l'a dit, les relations (1) ne sont pas assez rigoureuses et que le nombre des données est trop limité. Formant le tableau de différentiation des sept quantités y_1, y_2, y_3, Y_4, y_5, y_6, y_7, on considère les deux derniers éléments (vers la droite) de la dernière ligne, soit M et N, et l'on écrit qu'après les retouches ε_i, le dernier élément de la dernière ligne est >0 et que l'avant-dernier, négatif, lui est supérieur en valeur absolue, ce qui donne, pour ε_6, les deux inégalités opposées

$$(5)\quad \varepsilon_6 > \frac{47}{42}\varepsilon_5 + \frac{58}{189}\varepsilon_7 + \frac{17(\mathrm{M}+\mathrm{N})}{482} + \frac{20\,\mathrm{H}_3 - 7\,\mathrm{H}_2}{6048},$$

$$(6)\quad \varepsilon_6 < \frac{418}{371}\varepsilon_5 + \frac{1012}{3339}\varepsilon_7 + \frac{17\,\mathrm{N}}{477} + \frac{15\,\mathrm{H}_3 - 6\,\mathrm{H}_2}{6678}.$$

Les valeurs numériques sont si voisines qu'on satisfait honorablement aux conditions exigées en donnant à ε_6 exactement la moyenne de ses deux limites, et écrivant que celle qui apparaît comme limite supérieure est plus grande que celle qui apparaît comme limite inférieure, ce qui s'exprime par

$$(7) \qquad \varepsilon_5 - \frac{2}{9}\varepsilon_7 > \frac{7}{72}(5N + 53M) + \frac{5}{36}H_3 - \frac{83}{2448}H_2.$$

Toutes les inégalités s'expriment en ε_5 et ε_7. On prend (provisoirement) pour ε_5 et ε_7 les coordonnées du centre de gravité du polygone-limite dans le plan $(\varepsilon_5, \varepsilon_7)$. On en déduit ε_2, ε_3, ε_6.

Le tableau de différentiation successive est alors correct, mais il reste à obtenir que, dans la dernière ligne, la décroissance des valeurs absolues des termes ait une allure très progressive. A cet effet, on augmentera, à vue, de h celle de tous les termes de la quatrième colonne, par les modifications respectives $h/3$, $-2h$, $-20h/3$, $-15h$, apportées à Y_3, Y_5, Y_6 et Y_7, modifiant ensuite, s'il le faut, une nouvelle fois Y_7, en vue d'une valeur convenable pour le cinquième terme de la dernière ligne, et l'on achèvera en retouchant Y_2 et apportant enfin à y_1 la retouche ε_1 nécessaire, pour que les sixième et septième têtes de colonnes conduisent bien continûment à la valeur zéro qu'aurait la suivante, s'il y avait lieu de l'introduire.

La fonction expérimentale est alors définie par le polynome de Newton construit avec les têtes de colonne, et de façon si excellente qu'on peut l'utiliser pour calculer la dérivée en chaque point.

(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2216.
(2) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1226.
(3) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 399.

THERMODYNAMIQUE. — *Sur les propriétés glaçogènes de l'iodure d'argent.* Note (*) de MM. **Robert Montmory** et **Jean Jaffray**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Expériences montrant que le seuil d'action glaçogène de l'iodure d'argent varie avec les circonstances accompagnant l'émission des particules, ce qui semble prouver l'intervention des états de surface.

Nous avons entrepris de nouvelles déterminations du seuil d'action glaçogène de l'iodure d'argent dans différentes conditions en utilisant une chambre à nuage précédemment décrite [1] et une chambre à diffusion continue du type V. J. Schaefer [2] à faible gradient de température [3].

a. Dans la chambre du deuxième type, les fumées d'iodure d'argent sont émises à l'intérieur même de la chambre par chauffage du produit sur une

petite spirale de nichrome. Les particules d'iodure d'argent servent à la fois de noyaux de condensation et de noyaux de congélation. L'atmosphère est de l'air débarrassé de ses noyaux de condensation par précipitation de ces derniers par une émission continue et intense de nuage jusqu'au moment où celui-ci ne peut plus se produire. L'émission des fumées provoque la formation d'un nouveau nuage et l'apparition dès — 4°, — 5° C de cristaux de glace par congélation des gouttelettes. On peut donc admettre que, dans ces conditions, le seuil glaçogène de l'iodure d'argent est — 4° C. Avec une telle chambre, il n'est pas possible de modifier l'atmosphère dans laquelle se forment le nuage et les fumées. Le remplacement de l'air par de l'argon ne peut être considéré comme total car il faudrait utiliser une eau privée d'air et dégazer tous les accessoires de l'appareillage.

b. L'utilisation de la chambre à nuage du premier type [1] nous a permis de modifier les conditions de formation du nuage et de la dispersion solide. Dans ce dispositif, les fumées d'iodure d'argent sont produites séparément dans un ballon extérieur à la chambre elle-même et introduites ensuite dans le nuage. Il semble donc que, dans ce cas, les particules d'iodure ne servent pas d'abord obligatoirement de noyaux de condensation. La nature des creusets de chauffage et de l'atmosphère peut être modifiée à volonté. Avec un ballon contenant de l'air provenant de l'évaporation sous vide d'une petite quantité d'air liquide, c'est-à-dire probablement privé de germes et une spirale de nichrome comme support pour l'iodure d'argent, on trouve un seuil glaçogène plus bas que précédemment. La température de ce seuil est en moyenne — 6° C. Le remplacement de l'air par de l'oxygène ne modifie pas le seuil. L'introduction dans le ballon d'un pourcentage croissant d'argon n'affecte pas le résultat. Par contre, l'*absence totale* d'oxygène au départ, et son remplacement par de l'argon pur, modifie *notablement* le seuil qui se trouve abaissé à — 10° C. C. L. Hosler et R. Spalding [4] ont également trouvé un abaissement du seuil d'action glaçogène de l'iodure d'argent en remplaçant l'air par de l'hélium.

c. On peut encore faire une série de remarques intéressantes :

1° La transformation du nuage aqueux en cristaux de glace n'est pas toujours immédiate. Une fraction de minute, ou même parfois une minute, est nécessaire pour que celle-ci se produise sans qu'on en ait trouvé les causes véritables.

2° Des fumées produites sous argon pur et abandonnées quelques minutes dans l'air humide de la chambre conduisent après émission du nuage à un seuil supérieur à — 10° C. On peut donc penser que l'aérosol d'iodure d'argent évolue au cours du temps et tend à redonner le seuil trouvé dans l'air ou l'oxygène;

3° Si l'on cesse d'alimenter le nuage, celui-ci disparaît : les cristaux de glace se subliment et disparaissent. Si l'on reproduit un nuage, on constate

que les particules restant en suspension dans la chambre sont à nouveau actives à des températures qui sont, le plus souvent, supérieures au seuil initial. Par exemple : si le premier seuil a été trouvé égal à — 10° C, le second pourra être — 7°, le troisième — 8°, le quatrième — 12° C. Toutefois, une émission prolongée de nuage provoque la précipitation des noyaux glaçogènes et les gouttelettes ne se transforment plus en cristaux.

4° En admettant que la granulométrie de l'aérosol d'iodure et du nuage puisse être considérée comme constante dans les différentes expériences — ce qui n'est que très approché — on constate que le nombre de cristaux de glace produits par dispersion de l'iodure d'argent dans l'argon est notablement inférieur à celui obtenu en atmosphère oxydante. Des résultats analogues ont été observés pour d'autres aérosols glaçogènes, soit par nous-même, soit par d'autres auteurs ([4]), ([5]), ([6]).

5° La nature du creuset de chauffage intervient et peut perturber la composition chimique de l'aérosol : par exemple, avec des creusets de tungstène et une température de 1000° C environ, on a une attaque appréciable du produit fondu et formation de globules d'argent avec libération d'iode, tandis qu'avec des creusets de silice, l'iodure d'argent reste stable jusque vers 1000° C, ce qu'on constate facilement par une étude à la thermobalance.

En conclusion de ces expériences, il apparaît que les propriétés glaçogènes de l'iodure d'argent dispersé varient selon :

a. qu'il agit ou non, au préalable, comme noyau de condensation;

b. la composition de l'atmosphère où il a été dispersé et où il agit;

c. la température et la nature du creuset dans lequel il a été dispersé.

Or, l'étude aux rayons X ne permet pas de déceler de changement notable dans la structure cristalline des fumées suivant le mode de dispersion. On retrouve toujours le diagramme D-S des deux variétés d'iodure d'argent β et γ en proportions variables. Il semble donc que ce soit la structure de surface des particules constituant les fumées qui est modifiée par chimisorption de gaz, en particulier de l'oxygène et il est clair que cette structure superficielle joue un rôle prépondérant dans l'activité glaçogène des dispersions solides. On peut rappeler à ce propos que J.-J. Trillat et A. Lalœuf ([7]) ont trouvé des diagrammes de diffraction électronique des fumées d'iodure d'argent qui ne correspondent pas à la structure cubique normale de ce corps.

La modification artificielle et contrôlée de la structure des couches minces, orientées ou non, d'iodure d'argent peut donc nous apporter des résultats fort intéressants pour l'interprétation des propriétés glaçogènes.

Une telle étude est en cours et fera l'objet d'une publication prochaine.

(*) Séance du 24 février 1958.

(1) R. MONTMORY, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 362.

(2) V. J. SCHAEFER, *General Electric Research Laboratory*, Final Report O. N. R. Project, 59, 1953 et *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1952, p. 1381.

(3) R. MONTMORY, (sous presse).

(4) C. L. HOSLER et R. SPALDING, *The Pennsylvania State University*, Final Report, 50, 1955.

(5) J.-P. MARCON, *Diplôme Études Supérieures*, Clermond-Ferrand, (sous presse).

(6) R. SERPOLAY, Communication non publiée.

(7) J.-J. TRILLAT et A. LALOEUF, *Rayons X et structure atomique*, publ. Collège de France, 1948, p. 19.

(*Laboratoire de Thermodynamique, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Étude du champ électrique bi-ionisé dans le cas d'un fil coronisant et d'un cylindre coaxial donnant lieu à la contre-émission.* Note (*) de MM. **Marcel Pauthenier, Jean Dupuy** et **Tran an Nhan**, présentée par M. Eugène Darmois.

Soit une cellule d'électrofiltre industriel constituée simplement par un cylindre et un fil métalliques coaxiaux; le cylindre est relié à la terre, le fil est porté à une haute tension continue. En dehors de la gaine lumineuse qui entoure le fil (effet couronne), l'espace cylindrique obscur ne contient que des ions d'un seul signe, celui du fil. Les poussières du courant gazeux qui parcourt le cylindre sont précipitées sur l'électrode cylindrique : le fonctionnement de l'électrofiltre est normal. Mais si la poussière précipitée n'est pas assez conductrice pour évacuer normalement le courant d'ions, la précipitation est profondément troublée; en même temps l'électrode cylindrique s'illumine, elle libère maintenant des ions de signe contraire aux ions incidents. Ce phénomène de *contre-émission* (1) nous impose donc l'étude théorique et expérimentale d'un champ électrique bi-ionisé dans le cas de la symétrie cylindrique.

Pour faciliter les recherches, la couche de poussière à la fois poreuse et isolante est remplacée par une couche de tissu de nylon que sa propre charge applique énergiquement sur le cylindre : on réalise ainsi un cas de contre-émission parfaitement uniforme.

Appelons :

V, le potentiel au point $M(r)$;

ρ_1, ρ_2, les densités de charges négatives et positives;

k_1, k_2, la mobilité des ions négatifs et positifs;

E, le champ dans l'espace bi-ionisé;

J, le courant d'ionisation par centimètre de fil, mesuré en insérant un microampèremètre entre le cylindre et la terre.

Les équations en un point $M(r)$ d'un champ cylindrique bi-ionisé s'écriront

$$\Delta V = -4\pi(\rho_1 - \rho_2), \tag{1}$$

$$J = 2\pi r E(k_1\rho_1 + k_2\rho_2). \tag{2}$$

Il manque donc une équation pour résoudre le problème théorique; cela tient à ce qu'on ne sait pas encore mettre en équation le phénomène de contre-émission.

La sonde à incandescence ([2]) permet la mesure du potentiel dans l'espace chargé des ions de deux signes; les courbes du potentiel obtenues nous prouvent qu'à partir de quelques centimètres du fil, *le champ est constant*. Ce résultat est confirmé par les mesures faites avec la sonde cylindrique froide ([3]) utilisée auparavant en champ bi-ionisé par M. Cochet.

En laissant tomber une bille métallique le long d'une équipotentielle dans l'espace chargé, et en mesurant ensuite sa charge limite Q_M ([4]), nous constatons que celle-ci est constante à partir de quelques centimètres du fil axial. Or nous savons que

$$Q_M = 3Ea^2\frac{\lambda - 1}{\lambda + 1},$$

en posant

$$\lambda = \sqrt{\frac{k_1\rho_1}{k_2\rho_2}}.$$

Puisque E est constant et connu, le rapport $k_1\rho_1/k_2\rho_2 = m$ est déterminé. Ce qui vérifie la relation simple ([5]) tirée des équations générales (1) et (2) dans le cas où E est constant :

$$\frac{k_1\rho_1}{k_2\rho_2} = \frac{\dfrac{2J}{k_2} + E^2}{\dfrac{2J}{k_1} - E^2}. \tag{3}$$

Donc à quelques centimètres du fil axial, nous pouvons prendre comme troisième équation

$$\frac{k_1\rho_1}{k_2\rho_2} = m, \tag{4}$$

m, taux de contre-émission que nous supposons valable dans tout l'espace ainsi que l'évidente non-recombinaison des ions. m est une constante pour une tension donnée appliquée au fil coronisant.

En résolvant (1), (2) et (4) nous avons

$$\rho_1 = \frac{mJ}{2\pi r k_1 E(m+1)},$$

$$\rho_2 = \frac{J}{2\pi r k_2 E(m+1)}.$$

En intégrant comme dans le cas du champ monoionisé on trouve

$$E = \sqrt{2J\frac{mk_2 - k_1}{k_1k_2(m+1)} + \frac{a^2}{r^2}\left[E_0^2 - 2J\frac{mk_2 - k_1}{k_1k_2(m+1)}\right]},$$

E_0 étant une constante qu'il n'y a pas besoin de préciser dans le problème actuel. A quelques centimètres du fil le champ devient

$$E_g = \sqrt{2J\frac{mk_2 - k_1}{k_1k_2(m+1)}}$$

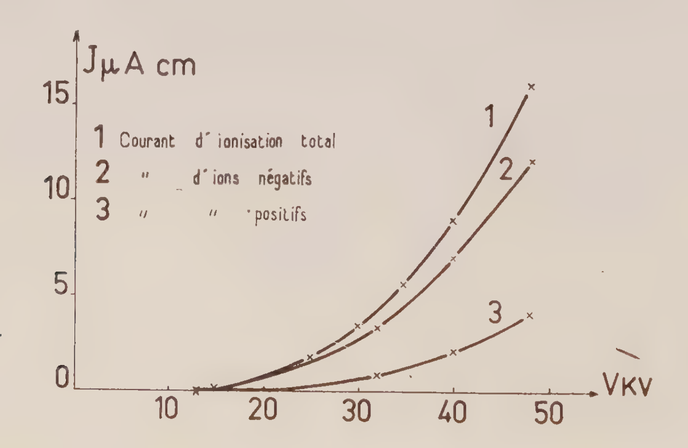
expression équivalente à (3)

Le courant J étant mesuré, nous pouvons séparer les deux courants produits par le flux des ions négatifs et positifs

$$J_1 = \frac{mJ}{m+1},$$

$$J_2 = \frac{J}{m+1}.$$

Les expériences sont faites avec un cylindre de 30 cm de diamètre et de 1 m de long; le fil axial (tension négative) a 0,5 mm de diamètre. La couche de nylon a comme épaisseur 12/100e de millimètre, les trous entre les mailles sont



assimilés à de petits carrés de 4/100e mm de coté. On sait que le champ à l'intérieur de ces trous est de l'ordre de 70 000 kV/cm ([1]). Nous avons obtenu les courbes tension-courant ci-dessus.

(*) Séance du 24 février 1958.

(1) M. Pauthenier, L. Demon et É. Laurent, *Comptes rendus*, **222**, 1946, p. 1219.

(2) R. Cochet et R. Reffay, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1516.

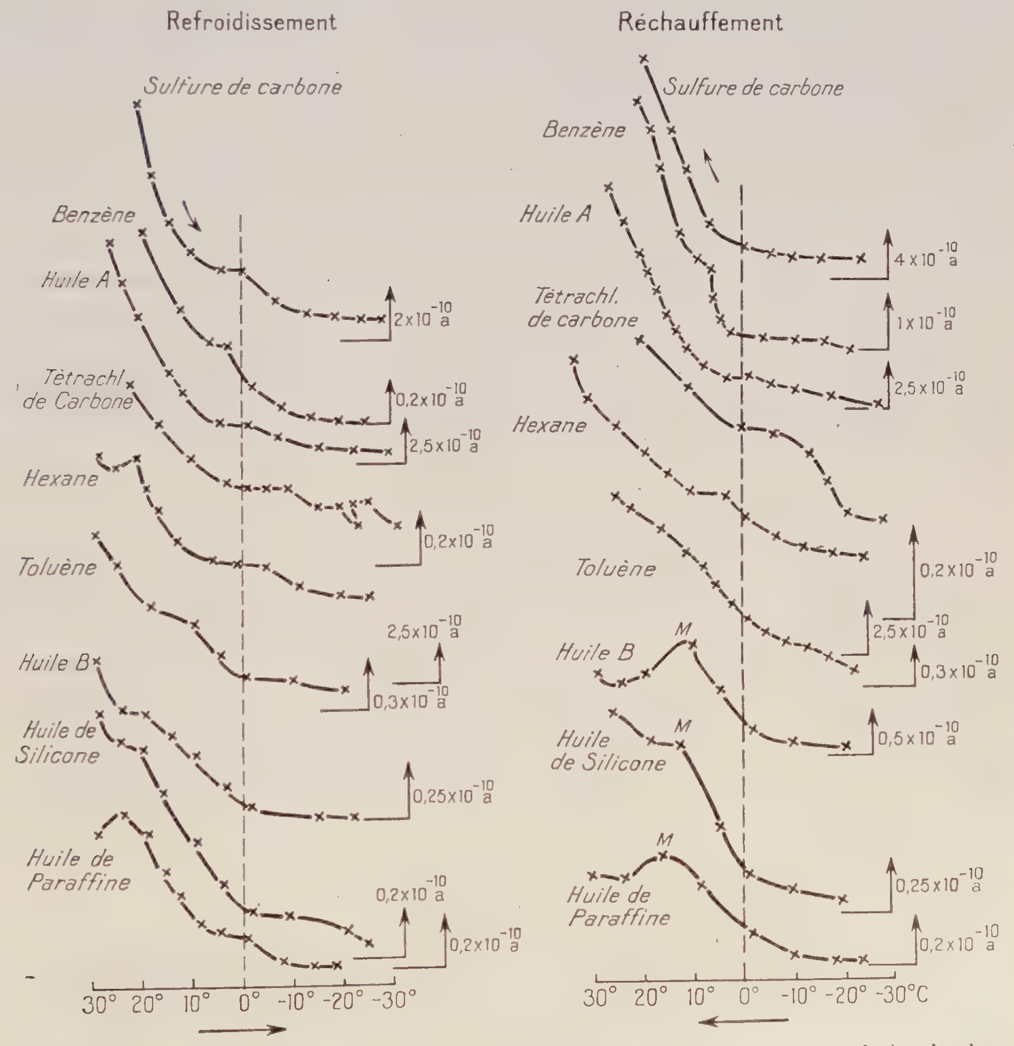
(3) R. Cochet et J. Dupuy, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 283.

(4) M. Pauthenier, R. Cochet et J. Dupuy, *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 1606.

(5) J. Dupuy, *Comptes rendus*, **244**, 1957, p. 1737.

ÉLECTRICITÉ. — *Conductibilité électrique des liquides isolants au voisinage de* 0° C *(champs inférieurs à* 2 kV/cm*)*. Note (*) de M. **Robert Guizonnier**, Mlle **A. Marie Bouygard** et M. **Christian Besson**, presentée par M. Gaston Dupouy.

De précédents travaux (¹) ont conduit à penser que, dans le cas où le champ appliqué est inférieur à 2 kV/cm, l'eau est certainement la cause essentielle de la conductibilité des liquides isolants. S'il en est vraiment ainsi, on peut espérer trouver, dans ces conditions, sur les courbes de



Variations du courant initial, en fonction de la température, au voisinage de 0° C. A droite de chaque courbe, position de l'axe des abscisses, indication de l'échelle utilisée pour représenter le courant.

variations de la conductibilité de ces liquides en fonction de la température, au voisinage de 0° C, des changements de pente significatifs.

Détails expérimentaux. — Les faibles courants étaient mesurés par le montage qui nous a servi dans toutes nos mesures sur les liquides isolants, permettant de déceler, dans les meilleures conditions, des courants de l'ordre de 10^{-12} A. L'étude a été conduite sur neuf liquides de natures très diverses ([2]). Le refroidissement était réalisé à l'aide de glace carbonique. Une longue série d'expériences a montré que les courbes les plus régulières étaient obtenues avec des électrodes de platine, traitées par un mélange oxydant (acide sulfurique concentré et permanganate de potassium à chaud), puis lavées et portées pendant quelques minutes au rouge vif. Entre les électrodes, rectangulaires (20 × 35 mm) distantes entre elles de 10 mm, était appliquée une différence de potentiel égale, en général, à 200 V et, dans le cas des liquides les moins conducteurs (huile de paraffine, huile de silicone) atteignant 1000 V.

Résultats. — Les courbes de refroidissement montrent toutes, vers 0° C, le changement de pente attendu; la plupart, d'ailleurs, ont tendance à réaliser un léger palier vers cette température. Vers — 20° C la conductibilité semble avoir atteint une valeur limite, extrêmement faible dans le cas des huiles et du benzène pour analyses; dans les autres cas, on peut penser que la conductibilité, existant encore à — 20° C est due surtout à des impuretés, il s'agit en effet de produits commercialement purs et de produits purs pour analyses, susceptibles de se décomposer avec le temps (sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone). Dans le cas du réchauffement on retrouve, moins nettement cependant dans le cas du toluène, le changement de pente vers 0° C.

Les trois dernières courbes de chaque colonne concernent des huiles que des expériences précédentes ont permis de classer parmi les liquides à homocharges ([3]). Sur les courbes de réchauffement, on constate, de 10 à 15° C, l'existence d'un léger maximum M. Si l'on refroidit ces liquides, sans atteindre cependant 0° C et si, alors, on les réchauffe, ce maximum ne se produit plus. Il semble donc que cet accroissement temporaire de la conductibilité, après le passage à 0° C, lors du réchauffement, soit dû à la fusion des particules de glace, disséminées dans le liquide isolant.

(*) Séance du 17 février 1958.

([1]) R. Guizonnier, *Revue Gén. Électr.*, 65, n° 6, juin 1956, p. 372.

([2]) Produits purs pour analyses : sulfure de carbone, benzène, tétrachlorure de carbone; des produits commercialement purs : hexane, toluène; deux huiles pour transformateurs A et B, l'huile de paraffine, l'huile de silicone 200 centistokes.

([3]) R. Guizonnier, *Rev. Gén. Électr.*, août 1954, p. 489-500.

ÉLECTRONIQUE. — *Sur les accélérateurs d'électrons à onde progressive incorporant leur source d'énergie haute fréquence.* Note (*) de MM. **René Warnecke, Henri Leboutet** et Mlle **Germaine Vincent**, présentée par M. Camille Gutton.

Les accélérateurs linéaires d'électrons à onde progressive comportent comme circuit H. F. un guide chargé, par exemple au moyen de disques perforés, ceci pour adapter la vitesse de phase de l'onde H. F. à celle du faisceau et sont, en général, alimentés en énergie H. F. par des sources extérieures à cette structure. Ces sources H. F. sont le plus souvent des klystrons amplificateurs pilotés par un klystron auto-oscillateur de faible puissance. On peut simplifier cet appareillage en groupant dans une même enceinte à vide la structure accélératrice proprement dite et celle du générateur (klystron multicavités ou amplificateur à onde progressive) (*fig.* 1 *a* et *b*) qui doit fournir l'énergie H. F. Dans les deux cas, l'élément accélérateur, qui fait suite au générateur, est séparé de ce dernier par un tunnel qui sert à collecter une partie du faisceau, l'autre partie étant envoyée

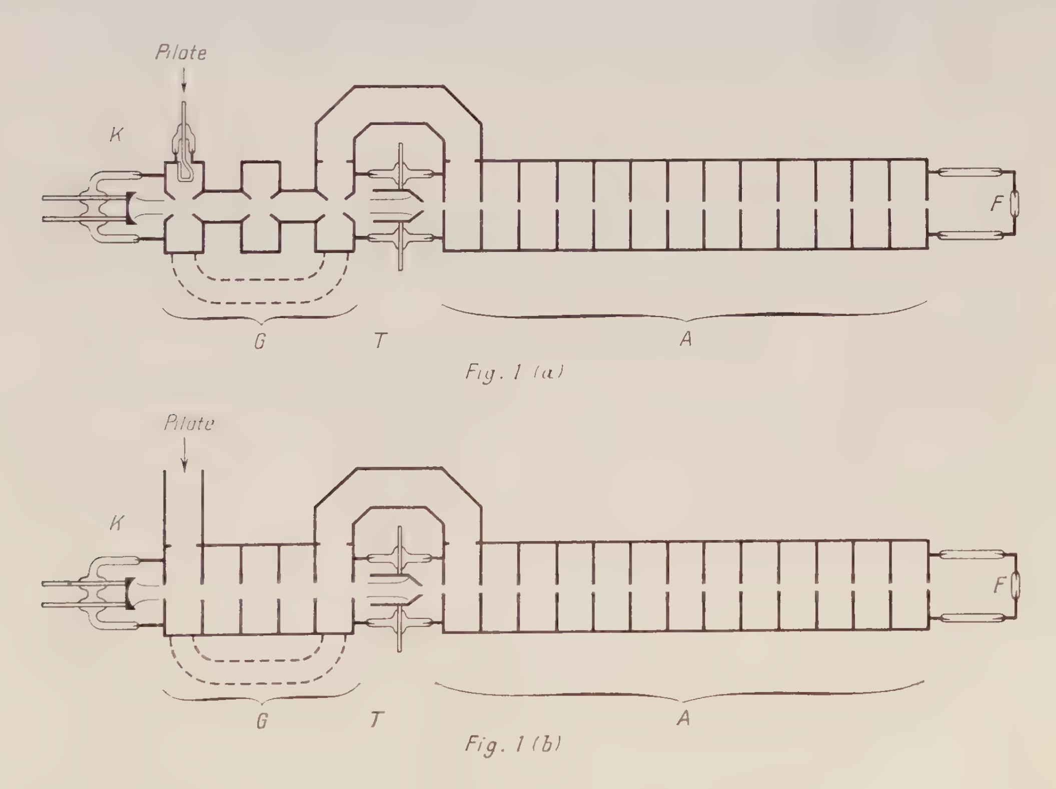


Fig. 1 (a)

Fig. 1 (b)

dans l'accélérateur proprement dit, dans des conditions de groupement avantageuses par suite du prégroupement obtenu dans l'élément générateur H. F. La partie H. F. peut fonctionner, soit en amplificateur piloté

par un auto-oscillateur extérieur, soit en auto-oscillateur en ramenant une partie de l'énergie H. F. à l'entrée au moyen de circuit de réaction. L'inconvénient de cette conception est la longueur relativement grande des deux structures accélératrice et génératrice.

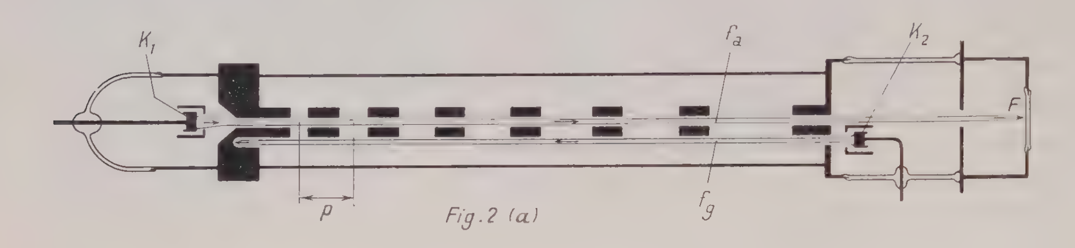


Fig. 2 (a)

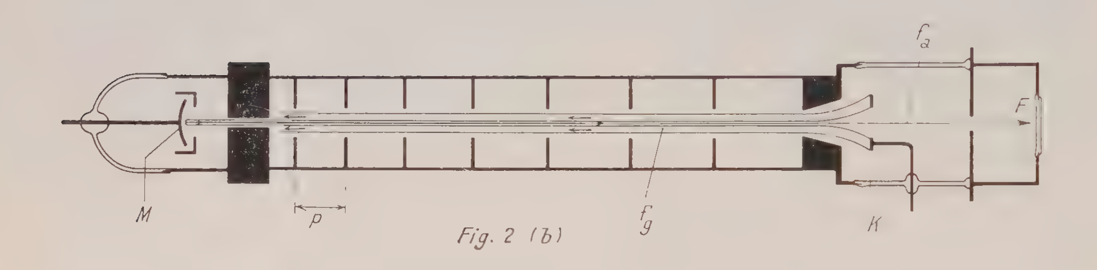


Fig. 2 (b)

Les schémas (*a*) et (*b*) de la figure 2 représentent une conception nouvelle qui n'a pas cet inconvénient et dont la particularité est que le même circuit à retard est utilisé pour la génération d'énergie H. F. et pour l'accélération des électrons. L'accélération résulte de l'interaction d'un premier faisceau électronique avec l'onde fondamentale d'espace et l'énergie H. F. de l'interaction d'un second faisceau avec le premier harmonique d'espace de la même onde. Par exemple, le circuit à retard peut être constitué par une ligne de transmission à constantes distribuées à onde fondamentale directe et premier harmonique d'espace inverse [1], l'énergie H. F. est alors produite par le mécanisme du tube carcinotron [2]; ou bien le circuit à retard est une ligne à onde fondamentale inverse et premier harmonique d'espace direct : l'énergie H. F. est produite par le mécanisme de l'amplificateur à onde progressive fonctionnant en oscillateur du fait de la réaction à travers le circuit. Dans les deux cas, la ligne à retard est couplée à deux faisceaux circulant en sens contraire et les dimensions des cellules de cette ligne doivent être déterminées par action sur les paramètres géométriques de façon que la vitesse de phase de propagation du premier harmonique d'espace soit, pour une fréquence donnée, constante le long de la structure et égale à la vitesse quasi constante du faisceau générateur dirigé dans le sens de la décroissance du pas de la ligne. Le second faisceau peut alors subir une accélé-

ration par interaction avec l'onde fondamentale se propageant le long de la ligne avec une vitesse croissante.

La figure 2 (*a*) correspond au cas particulier où les deux faisceaux proviennent de deux canons séparés, la ligne étant une ligne à retard interdigitale ([3]) plane, dont les doigts sont perforés dans leur épaisseur pour le passage du faisceau à accélérer émis par la cathode K_1, le faisceau générateur étant un faisceau plat émis par la cathode K_2 et passant au-dessus ou au-dessous de la ligne.

Dans le cas de la figure 2 (*b*), le faisceau à accélérer provient de la réflexion sur un miroir M d'une partie du faisceau émis par une cathode annulaire K. Le miroir M pourrait être remplacé par une cible à émission secondaire. Le circuit à retard est constitué ici par un guide à iris. Les dispositifs 2 (*a*) et 2 (*b*) comportent des éléments focalisateurs qui ne sont pas figurés.

Une publication ultérieure fournira quelques précisions théoriques sur le fonctionnement de ce nouvel accélérateur.

(*) Séance du 24 février 1958.

([1]) P. Guénard, O. Doehler et R. Warnecke, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 32.

([2]) P. Guénard, O. Doehler, B. Epsztein et R. Warnecke, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 236.

([3]) R. Warnecke, O. Doehler et P. Guénard, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1220.

Des Transistors - 80 retocé - Fiche transistors

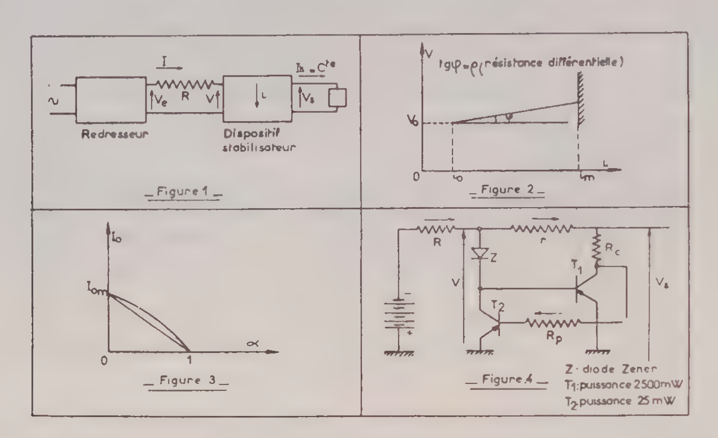
ÉLECTRONIQUE. — *Sur le principe de stabilisation des dispositifs à impédance constante et son application à une alimentation à transistors.* Note (*) de M. Étienne Cassignol, transmise par M. Charles Camichel.

A partir des grandeurs caractéristiques d'une alimentation à courant continu, stabilisée, il est possible de déterminer l'étendue de la plage de courant régulé en fonction du coefficient d'utilisation. L'application de la solution générale proposée à une alimentation à transistors permet, en particulier, de stabiliser de façon très précise, les circuits de chauffage des tubes électroniques.

Le projet de stabilisation en tension et en courant d'un circuit à impédance constante, dépend essentiellement de la valeur minimum qu'il est possible de donner à cette impédance, compte tenu du dispositif de stabilisation dont on dispose et de la précision qu'on veut obtenir.

A partir d'un dispositif stabilisateur tel que celui schématisé sur la figure 1, caractérisé par le courant maximum i_m qu'il est susceptible d'absorber, nous nous proposons d'établir les relations liant le coefficient d'utilisation à la valeur maximum du courant de sortie I_s que le dispositif permet de maintenir constante. Les grandeurs caractéristiques du montage étant données sur la figure 1, nous définirons le coefficient d'utilisation α comme le rapport de la valeur V_0

correspondant au minimum de la tension V aux bornes du régulateur, à la valeur minimum V_1 de la tension d'entrée V_e et la variation relative de la tension d'entrée β comme le rapport de la variation maximum $(\Delta V_e)_m$ à la valeur V_1.



Or, on sait que la caractéristique tension-courant de la plupart des régulateurs affecte dans la zone d'utilisation une allure pratiquement linéaire; on déduit de la figure 2 : $\Delta V = \rho\, \Delta i$. Etant donné d'autre part que $\Delta I = \Delta i$ puisque $I_s = C^{te}$ on peut écrire

$$(1) \qquad \Delta V_e = (R + \rho)\, \Delta i,$$

$$(2) \qquad I_0 = i_0 + I_s = \frac{(\Delta i)_m}{\beta} \, \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha \dfrac{\rho}{V_0} \, \dfrac{(\Delta i)_m}{\beta}},$$

$(\Delta i)_m$ représente la plage d'utilisation maximum du système régulateur, c'est-à-dire $i_m - i_0$. i_0 étant de l'ordre de $0{,}1\, i_m$, on peut poser en première approximation $(\Delta i)_m \simeq i_m$.

La relation (2) donne la solution générale du problème posé, puisqu'elle permet, connaissant β, de choisir le régulateur à utiliser pour obtenir un courant I_s donné. On peut aussi déterminer α lorsque un dispositif de stabilisation donné doit réguler un courant I_s également donné.

Quand α varie de 0 à 1, le courant I_0 décrit une branche d'hyperbole (*fig.* 3). Le courant maximum $(I_0)_m$ est égal à $(\Delta i)_m/\beta$.

Posons

$$\frac{I_0}{(I_0)_m} = a \qquad \text{et} \qquad \frac{\rho (I_0)_m}{V_0} = k.$$

La relation (2) peut alors s'écrire, $k\alpha$ étant généralement négligeable devant 1 :

$$(3) \qquad a + \alpha = 1.$$

Cette relation qui correspond à la droite de la figure 3 est d'autant plus intéressante que la très faible approximation qu'elle comporte joue dans le sens de la sécurité.

Les considérations générales ci-dessus permettent de calculer tous les éléments du montage et, en particulier, la résistance R (*fig.* 1) liée au coefficient α par la relation

$$R = \frac{V_0}{I_0}\,\frac{1-\alpha}{\alpha}. \qquad (4)$$

Cependant, dans tous les cas où le dispositif stabilisateur est un générateur de tension simple, c'est-à-dire tel que $V_s = V$ (tubes à gaz, diode zener, etc.), I_s ne peut demeurer parfaitement constant, et l'on doit s'imposer une variation relative maximum $\theta = \Delta I_s/I_s$. Ceci conduit à la condition supplémentaire suivante donnée pour $\rho \ll R$:

$$R \geqq \frac{\beta}{\alpha}\,\rho\,\frac{1}{\theta}. \qquad (5)$$

Il est évident que cette relation conduit à des valeurs de R prohibitives dès qu'on désire obtenir un coefficient θ faible.

Aussi, proposons-nous un générateur de tension ([1]) d'un type nouveau à transistors (*fig.* 4) permettant d'une part de stabiliser un courant de valeur élevée et d'autre part, de s'affranchir de la condition supplémentaire (5). La diode Z fixe la tension à une valeur voisine de la tension de sortie. Le transistor T_1 contrôle le courant i dans la résistance R_c tandis que le transistor T_2 polarise la diode Z. L'ensemble de ce dispositif compte non tenu de la résistance r présenterait une courbe de régulation de résistance différentielle ρ. Si l'on introduit maintenant la résistance r nous pouvons écrire, en négligeant le courant dans la diode, ce qui est tout à fait légitime lorsque le transistor T_1 est de forte puissance :

$$\theta = \frac{\Delta V_s}{V_s} = \frac{(\rho - r)\,(\Delta i)_m}{V_0 - r I_0}. \qquad (6)$$

Il apparaît donc que pour obtenir une variation de la tension de sortie théoriquement nulle, il suffit de prendre $r = \rho$. Ceci n'est possible que dans le cas où la résistance ρ est suffisamment faible pour éviter une chute trop importante de V_s. L'un des avantages du dispositif proposé est dû à la présence du transistor T_2 qui diminue sensiblement la résistance différentielle du régulateur et qui de surcroît réduisant considérablement i_0 augmente la plage utile.

Pour que le calcul du stabilisateur soit complet, il suffit de déterminer les valeurs des résistances R_c et R_p. La résistance R_c permet d'obtenir la puissance maximum du transistor T_1 ; elle se déduit très simplement de la puissance nominale p de ce dernier par la relation $R_c = V_s^2/4p$. D'autre part, R_p est une résistance de polarisation de T_2 ; sa valeur doit être telle que le courant de collecteur de ce transistor soit maximum ; c'est-à-dire pratiquement : $R_p = V_s/i_b$, i_b étant le courant de base correspondant.

Le dispositif que nous avons décrit a permis de réaliser sur impédance

constante, une alimentation à courant régulé à quelques millièmes près. L'une de ses principales applications paraît résider dans la stabilisation des circuits de chauffage des tubes électroniques.

(*) Séance du 24 février 1958.

(1) E. Cassignol et G. Giralt, *Comptes rendus*, **246**, 1958, p. 1020.

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Le biprisme de Fresnel en Optique électronique : influence de la largeur de la source; effet d'une tension périodique appliquée sur le fil du biprisme.* Note (*) de MM. **Jean Faget**, **Jean Ferré** et **Charles Fert**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Nous avons déjà décrit l'expérience du biprisme de Fresnel en Optique électronique (1), (2). Nous voulons ici attirer l'attention sur certains aspects de cette expérience.

1. *Influence de la largeur de la source.* — Si la source utilisée est une fente (ou l'image d'une fente) de largeur finie 2ε, de brillance uniforme, l'éclairement des franges d'interférence au point M varie proportionnellement à

$$2\varepsilon\left[1+\frac{\sin 2\beta\varepsilon}{2\beta\varepsilon}\cos 2\alpha y\right] \tag{1}$$

avec les conventions

$$\alpha=\frac{\pi}{\lambda}\,\frac{2l}{a+b}, \qquad \beta=\alpha\frac{b}{a}.$$

Cette expression se démontre comme en Optique (3). Elle ne tient pas compte de la modulation des franges d'interférence par les franges de diffraction.

Si $\beta\varepsilon$ croît à partir de zéro, soit par élargissement de la source, soit par

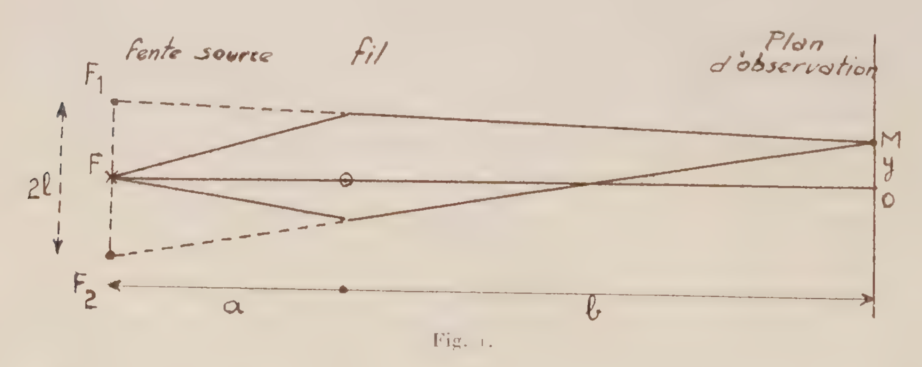


Fig. 1.

augmentation de la distance $F_1F_2=2l$, c'est-à-dire du potentiel appliqué au fil, les franges disparaissent chaque fois que $2\beta\varepsilon=n\pi$ ($n=1, 2, 3, \ldots$). Le passage par chacune de ces valeurs entraîne une inversion du contraste : la frange centrale est brillante ou sombre suivant que $\sin 2\beta\varepsilon$ est positif ou négatif.

En Optique, le phénomène s'observe aisément en élargissant progressivement la fente source. En Optique électronique, il est commode de faire varier le potentiel appliqué au biprisme. En choisissant une fente source suffisamment

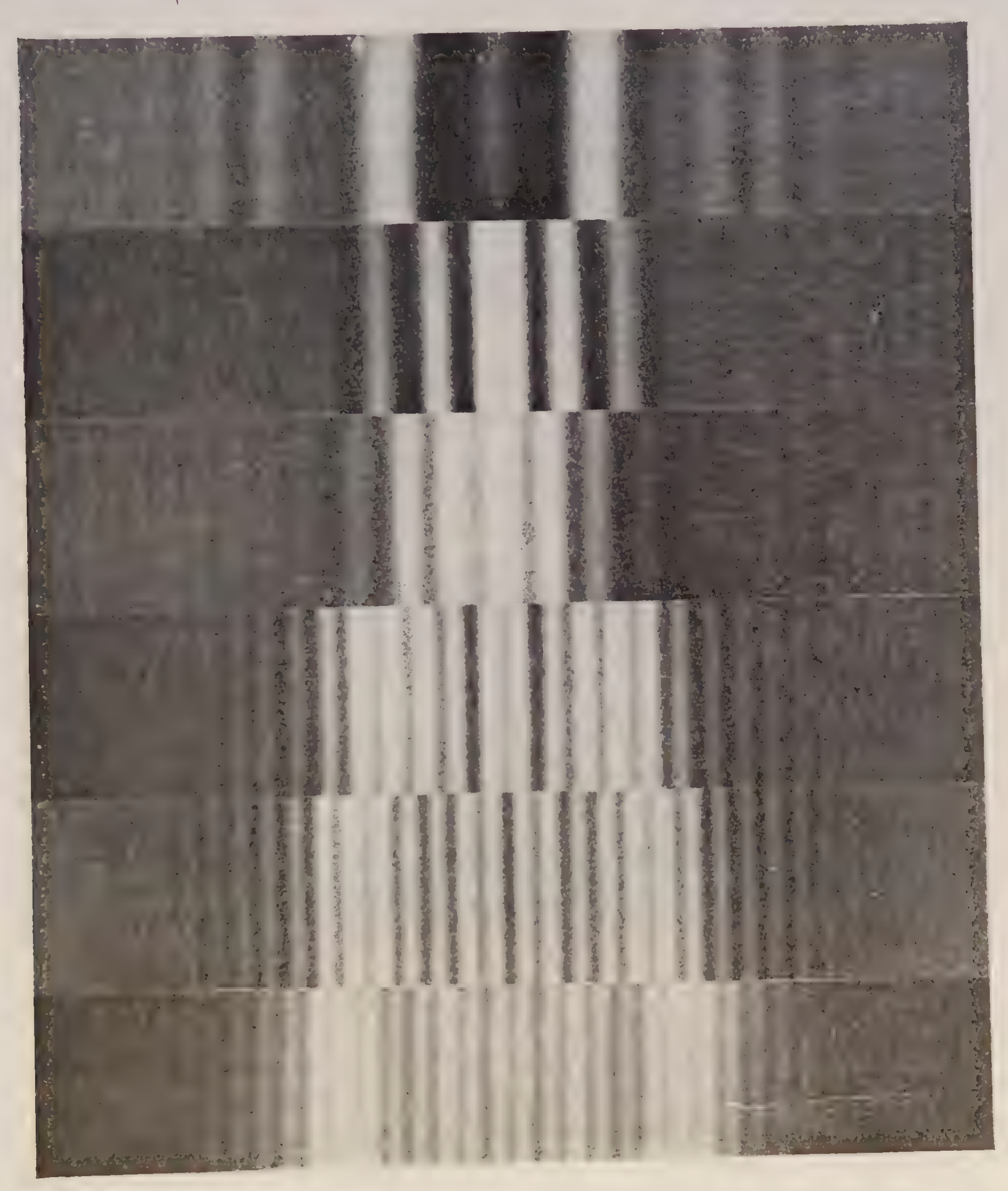


Fig. 2.

large, il est facile de voir sur l'écran, et de photographier, plusieurs disparitions et réapparitions de franges. La figure 2 montre les premières phases du phénomène. Elle met bien en évidence la première inversion du contraste.

Il est intéressant de calculer le nombre N_1 de franges d'interférences dans la

zone commune aux deux faisceaux (calculée sans tenir compte de la diffraction), au voisinage de chaque disparition de franges.

On trouve

$$X_n = \frac{a(a+b)\lambda}{(2\varepsilon)^2 b} n^2.$$

L'expérience confirme bien, quantitativement, ces expressions. Le même phénomène explique la frange centrale *sombre* observée pour d'autres expériences d'interférences, et, par exemple, dans l'expérience des trous de Young [1], [2].

2. *Effet d'une tension périodique appliquée au fil du biprisme.* — Superposons une différence de potentiel périodique à la différence de potentiel constante établie entre le fil du biprisme et la masse de l'appareil. La distance $2l$ des images F_1, F_2 varie périodiquement.

Si le potentiel périodique est une tension carrée, la figure d'interférence résulte de la superposition de deux systèmes de franges correspondant à deux valeurs $2l_1$, $2l_2$ de F_1F_2, donc à deux valeurs différentes de l'interfrange. Il apparaît des zones de concordance et de discordance des franges.

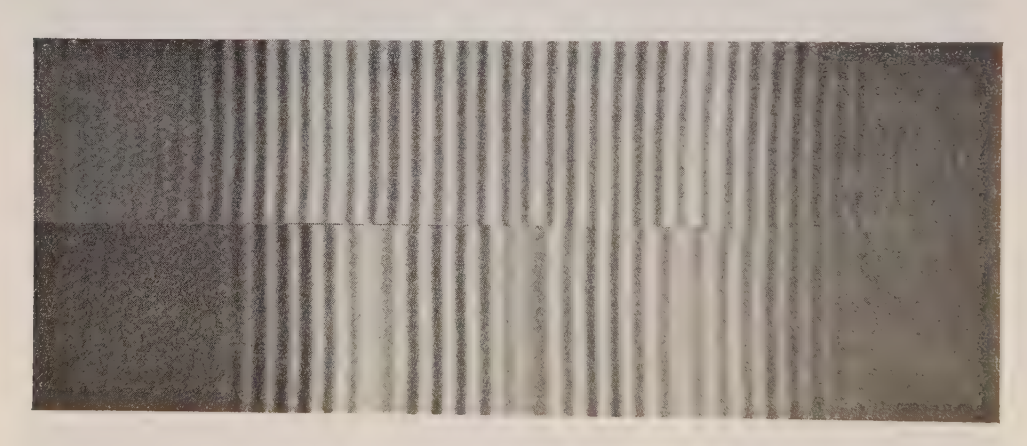


Fig. 3.

On notera, sur la figure 3, que la frange centrale ne correspond pas à une zone de concordance. L'observation du phénomène à très basse fréquence montre aisément que ce résultat est dû au fait que le changement de potentiel du fil se traduit à la fois par une variation d'interfrange et *une légère déflection*, aisée à expliquer, *qui entraîne un déplacement du système de franges*. Cette remarque montre qu'une telle expérience ne permet pas de repérer la frange centrale.

D'autre cas peuvent être envisagés. Nous ne citerons qu'un deuxième exemple parce qu'il rappelle une expérience de l'optique classique : si le potentiel périodique est une tension triangle, la répartition de l'éclairement

est la même que celle qui est observée, en optique, dans l'expérience des miroirs de Lloyd lorsque'on élargit la source ; l'éclairement des franges au point M varie proportionnellement à

$$1+\frac{\sin 2\alpha\frac{\Delta}{l}x}{2\alpha\frac{\Delta}{l}x}\cos 2\alpha x,$$

$2l$ représentant la valeur moyenne de F_1F_2, qui oscille entre $2l\pm\Delta$.

(*) Séance du 17 février 1958.

([1]) *Comptes rendus*, **243**, 1956, p. 2028.

([2]) J. Faget et Ch. Fert, *Cahiers de Physique*, **11**, 1957, p. 285.

([3]) *Voir* par exemple H. Bouasse, *Interférences*, Delagrave, Paris.

SPECTROSCOPIE ULTRA-HERTZIENNE. — *Mesures d'absorption des microondes par des mélanges gazeux binaires.* Note (*) de MM. **Georges Boudouris** et **Demetre Ilias**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'absorption par l'éthylamine pure est $\alpha=2{,}8.10^{-3}$ *np/m* à $p=100$ mm Hg (9 300 Mc/s, 0°C). La pente de la courbe d'absorption en échelles log-log varie de 0,8 à 1 lorsque la pression varie de 20 à 300 mm Hg. Toutes les courbes $NH_3+NH_2C_2H_5$ passent par le point $p=58$ mm Hg. En vue d'une interprétation théorique, les mélanges $NH_2C_2H_5+A$ ont été également étudiés.

Les mesures ont été effectuées avec un spectromètre à cavités dont il a été question dans une Note précédente ([1]).

Les résultats des mesures sur l'absorption des mélanges $NH_3+NH_2C_2H_5$ et $NH_2C_2H_5+A$ en fonction de la pression et avec le titre du mélange comme paramètre, sont indiqués sur la figure 1 (à 9 300 Mc/s et 0°C). Bien que l'absorption par l'ammoniac pur (à 99,9 %) se représente en échelle log-log par une courbe qui est presque une droite de pente voisine de 2, la courbure est plus marquée pour l'éthylamine pure : pente de 0,8 autour de 20 mm Hg, de 1 autour de 200 mm Hg (l'absorption étant $\alpha=2{,}8.10^{-3}$ *np/m* à $p=100$ mm Hg). On constate que les courbes d'absorption de tous les mélanges $NH_3+NH_2C_2H_5$ passent par un point d'intersection remarquable bien déterminé (à $p=58$ mm Hg) et que l'absorption par les mélanges $NH_2C_2H_5+A$ tend bien vers la courbe mesurée $NH_2C_2H_5$ lorqu'on augmente progressivement la concentration en éthylamine. Ces faits constituent une indication sur la bonne précision des mesures. Citons pourtant que Battaglia, Bruin et Gozzini ([2]) trouvent, dans les mêmes conditions, une absorption nettement supérieure pour l'éthylamine pure, la pente restant toujours voisine de l'unité, tandis que Hershberger ([3]) qui a travaillé dans des conditions bien différentes avec un spectromètre à guides d'ondes dont la sensibilité ne dépassait pas 5.10^{-3} *np/m*,

trouve (à 24 000 Mc/s, à une atmosphère de pression et à la température ambiante) $\alpha_{NH_3} = 780.10^{-3}$ *np/m* et $\alpha_{NH_2C_2H_5} = 110.10^{-3}$ *np/m*. Il n'y a pas à notre

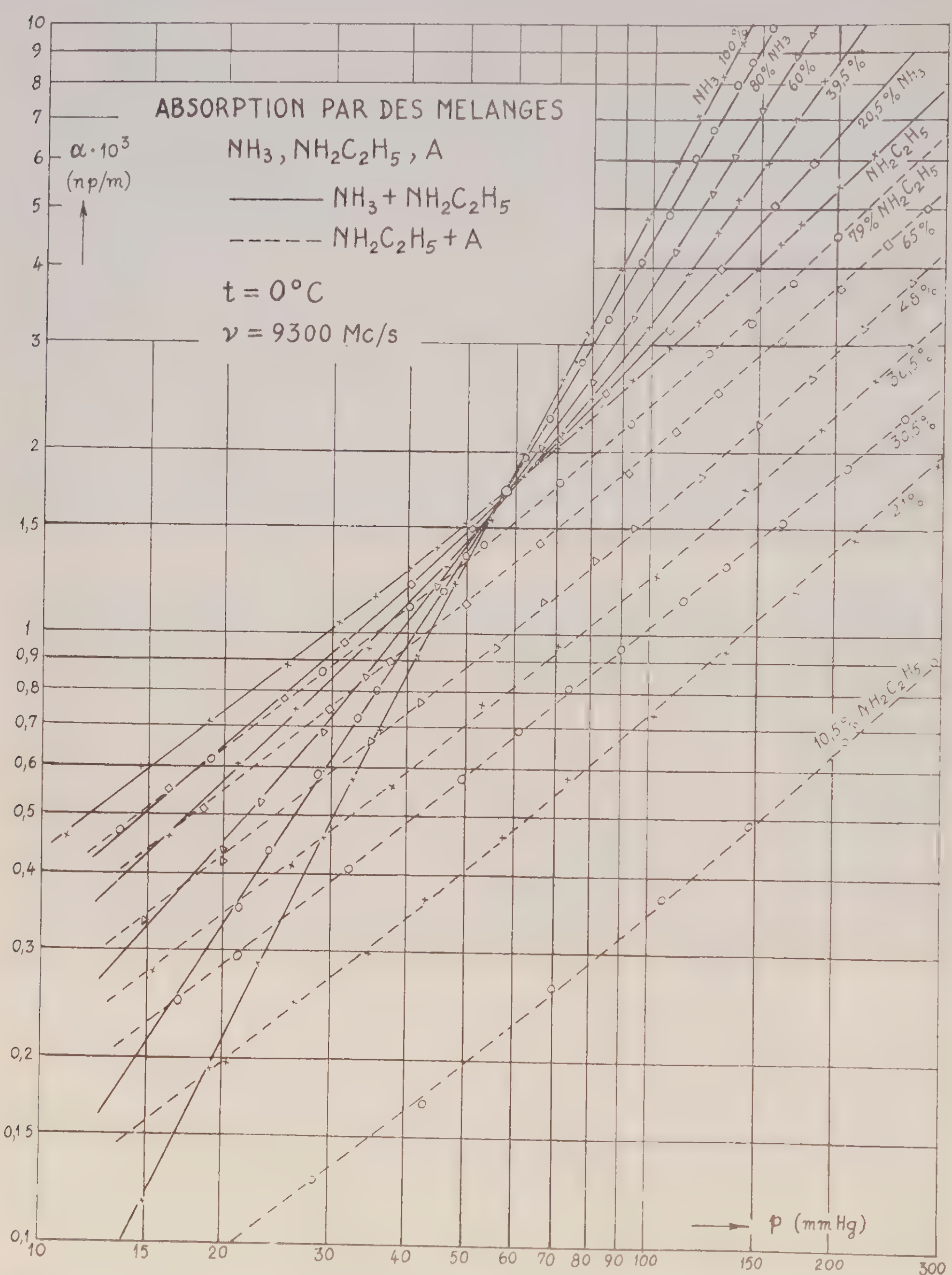


Fig. 1. — Absorption par les mélanges $NH_3 + NH_2C_2H_5$ et $NH_2C_2H_5 + A$ en fonction de la pression.

connaissance de mesures sur l'absorption de l'éthylamine à l'état de mélanges. L'absorption des microondes par les amines et surtout par des mélanges de gaz

fort absorbants et à pression « élevée » étant peu connue jusqu'ici, une comparaison plus poussée de nos résultats avec ceux d'autres auteurs devient difficile.

Le fait que les pentes relatives à l'ammoniac pur et à l'éthylamine pure sont bien différentes (rapport de l'ordre de 2 : 1) apparaît mieux sur la figure 2, où

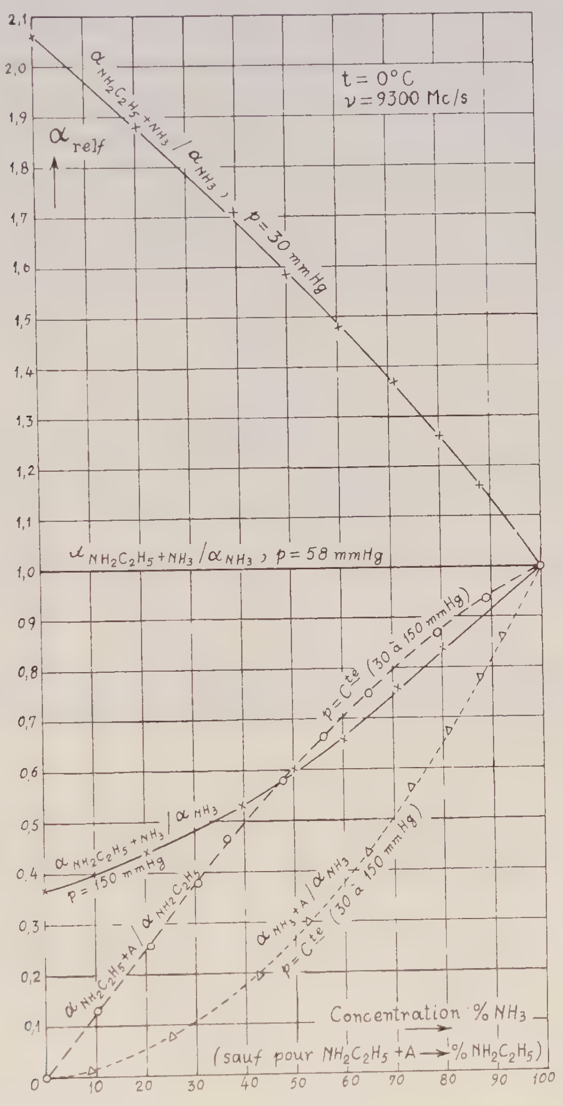


Fig. 2. — Absorption relative par des mélanges gazeux binaires.

l'on a tracé quelques courbes de l'absorption relative en fonction de la concentration et à pression constante : les courbes $NH_3 + NH_2C_2H_5$ à 30, 58 et 150 mm Hg sont bien différentes l'une de l'autre. La courbe $NH_2C_2H_5 + A$ est au contraire unique entre 30 et 150 mm Hg environ, les courbes d'absorption en fonction de la pression (*fig.* 1) étant pratiquement parallèles. Il en est de

même pour la courbe $NH_3 + A$ qui est reportée ici ([1]) pour compléter le cycle de combinaisons par deux des trois gaz en question.

On pourrait penser donner de ces courbes une interprétation analogue à celle exposée dans ([1]). La difficulté vient du fait que l'absorption de l'éthylamine pure est plutôt une fonction linéaire de la pression qu'une fonction quadratique. On devrait donc chercher à voir comment la formule d'absorption de Van Vleck-Weisskopf et l'expression de la demi-largeur de la raie d'absorption pourraient s'adapter à un tel type d'absorption et, par là, en suivant un calcul analogue à celui exposé dans ([1]), exprimer analytiquement les courbes de la figure 2. La comparaison avec l'expérience (éventuellement complétée par d'autres mesures) pourrait aboutir au calcul des sections efficaces des molécules des divers gaz considérés et, plus encore, donner des indications sur la validité des différentes théories de l'absorption des microondes dans le domaine des pressions « élevées ».

(*) Séance du 24 février 1958.

([1]) G. Boudouris et D. Ilias, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 730.

([2]) A. Battaglia, F. Bruin et A. Gozzini, *Absorption of several gases in the microwave region* (à paraître dans *Nuovo Cimento*).

([3]) W. D. Hershberger, *J. App. Phys.*, 17, 1946, p. 495.

(*Laboratoire de Physique de l'Atmosphère, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Spectre des neutrons émis lors de la réaction* $(n, 2n)$ *par* ^{55}Mn, ^{127}I *et* ^{181}Ta. Note (*) de MM. **Ernst Remy** et **Klaus Winter**, présentée par M. Francis Perrin.

Les spectres des neutrons émis lors de la réaction $(n, 2n)$ par Mn, I et Ta ont été mesurés par la méthode de temps de vol. Des groupes de neutrons entre 1,0 et 1,3 MeV, dus à la réaction $(n, 2n)$, sont résolus.

Le sélecteur de temps de vol de neutrons rapides du Laboratoire de Physique Atomique et Moléculaire du Collège de France ([1]), ([2]) a été utilisé pour mesurer l'énergie des neutrons émis lors de la réaction $(n, 2n)$. La résolution totale en temps de ce dispositif était de 4 m μs pour des neutrons de 14 MeV; elle se composait de l'incertitude sur le temps zéro, instant de la détection d'une particule α associée à un neutron de 14 MeV dans la réaction $T(d, n) He^4$, de l'incertitude sur le parcours en vol et des fluctuations du temps de transit des photoélectrons dans les photomultiplicateurs. Le parcours pour la mesure du temps de vol était de 50 cm.

Les spectres enregistrés sont représentés par les figures 1, 2 et 3. Le spectre du bruit de fond dû aux coïncidences fortuites, établi au moyen de deux sources de rayonnement γ indépendantes avec une statistique 15 fois

meilleure que celles des spectres mesurés, et normalisé au flux total de neutrons, est déjà soustrait. Les spectres ne sont pas corrigés pour l'efficacité du détecteur de neutrons.

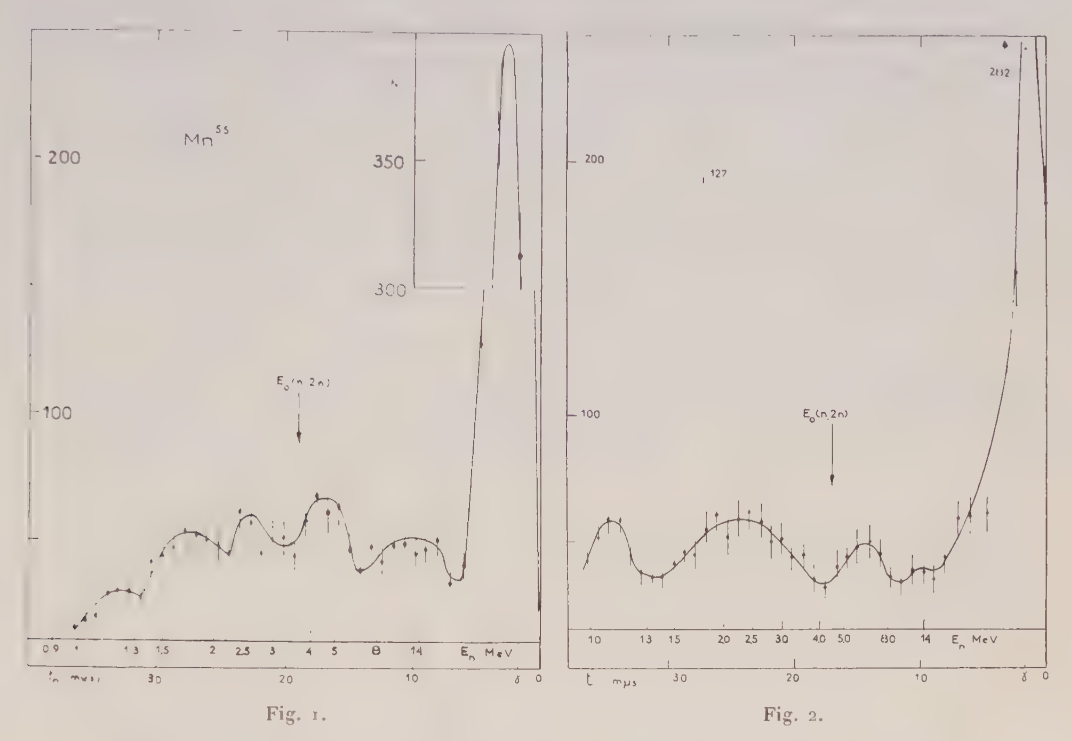


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1, 2 et 3. — Spectres des neutrons émis par ^{55}Mn, ^{127}I et ^{181}Ta. $E_0(n, 2n)$ désigne l'énergie maximale des neutrons émis lors de la réaction $(n, 2n)$.

La figure 4 montre un schéma des réactions, qui sont en compétition avec la réaction $(n, 2n)$ pour ^{127}I. Les seuils pour les réactions $(n, 2n)$ et (n, pn) sont de 9,5 MeV et de 7,2 MeV respectivement. Nous admettrons que la compétition de l'émission de rayonnement γ, dont la probabilité relative est de l'ordre de $e^2/\hbar c$, est négligeable, si une deuxième particule peut être émise. La compétition entre les deux branches du noyau composé est donnée par le rapport des probabilités pour l'émission d'un proton et celle d'un neutron. Ce rapport est de 4.10^{-3} pour des énergies du proton et du neutron qui permettraient l'émission ultérieure d'un neutron de 1,3 MeV dans les deux branches. La branche conduisant à la réaction $(n, 2n)$ est donc favorisée.

Dans le spectre des neutrons émis par ^{127}I (*fig.* 2) nous trouvons un groupe faible à 14 MeV, dû à la diffusion élastique, un groupe entre 4 et 8 MeV, dû à la diffusion inélastique, un groupe entre 1,3 et 4 MeV, dû à la diffusion inélastique et à la réaction $(n, 2n)$ et un groupe entre 1,0 et 1,3 MeV. Ce dernier groupe ne peut pas être interprété par une diffu-

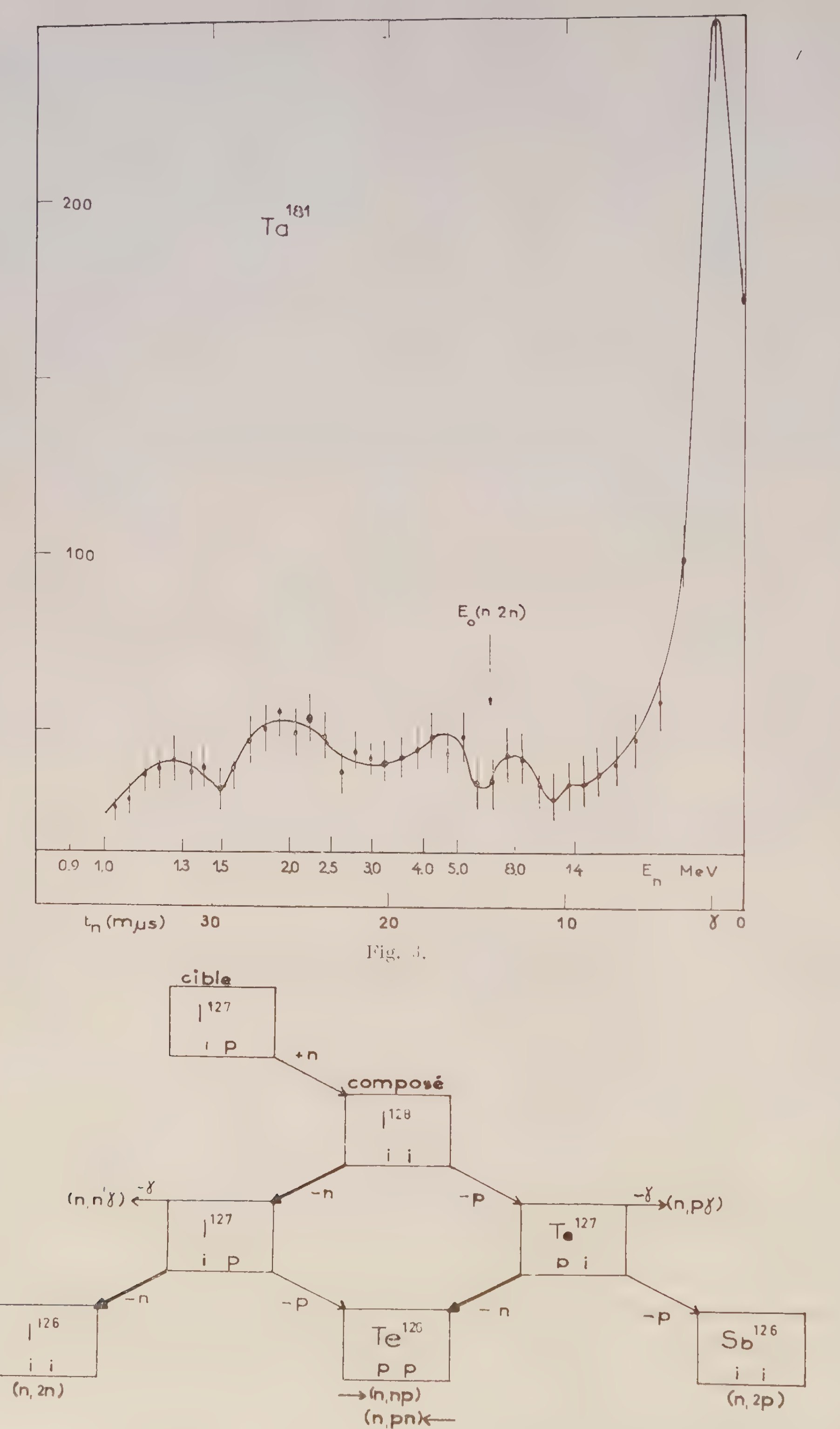


Fig. 3.

Fig. 4. — Schéma des réactions en compétition avec la réaction $(n, 2n)$ dans le cas de ^{127}I. Les flèches renforcées désignent les particules qui peuvent apparaître dans cette expérience. Les lettres i et p se réfèrent à des nombres impair et pair de protons et de neutrons.

sion inélastique; car la densité de niveaux est une fonction croissante de l'énergie d'excitation ([3]). Nous attribuons ce groupe à la réaction (n, 2 n). Les deux neutrons de cette réaction peuvent être émis successivement ou simultanément. Dans le dernier cas le spectre devrait montrer une seule distribution continue d'énergie entre 0 et 4,6 MeV. Il semble donc que l'émission des neutrons lors de la réaction (n, 2 n) s'effectue, au moins en partie, successivement.

(*) Séance du 3 février 1958.

([1]) E. Remy et K. Winter, *J. Phys. Rad.*, **18**, 1957, 112 A.

([2]) E. Remy et K. Winter, *J. Phys. Rad.*, 1958 (sous presse).

([3]) P. C. Gugelot, *Phys. Rev.*, **93**, 1954, p. 425.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Les possibilités de la monochromatisation multiple appliquée à la séparation électromagnétique des isotopes*. Note (*) de M. **Charles Cassignol**, transmise par M. Francis Perrin.

Une théorie de la contagion isotopique suggérée principalement par l'expérimentation d'un dispositif de monochromatisation double électrostatique, donne par application numérique à d'autres systèmes de monochromatisation multiple des valeurs d'enrichissement isotopique qui dépassent de plusieurs ordres de grandeur les meilleures valeurs obtenues à ce jour.

La mise en pratique de la monochromatisation double, avec un deuxième étage électrostatique ([1]), outre qu'elle a permis de gagner un bon ordre de grandeur sur les coefficients d'enrichissement donnés par le Séparateur d'isotopes de Saclay, nous a permis de jeter quelque lumière sur les mécanismes responsables de la contagion isotopique. Le Séparateur de Saclay ([2]) est un secteur symétrique à champ uniforme d'angle 60°, travaillant sur un rayon de 50 cm. Il apparaît que le mécanisme de la contagion est différent dans ce type d'appareil et dans le type à 180°, dit calutron ([3]). L'analyse qui va suivre se rapporte exclusivement aux secteurs symétriques à champ uniforme.

Notre théorie de la contagion dont quelques éléments ont été publiés par ailleurs ([4]), est fondée sur les résultats de l'expérimentation faite à Saclay sur notre dispositif de monochromatisation double. Elle s'appuie également sur certaines publications assez récentes dans la bibliographie soviétique ([5]).

La contagion isotopique dans sa quasi-totalité est due à la diffusion des faisceaux ioniques accélérés sur le gaz résiduel de la chambre de séparation. D'une façon générale, les angles de diffusion sont petits et les variations d'énergie et de vitesse de la particule rapide sont négligeables. Dans le domaine d'énergie qui est celui des séparateurs d'isotopes (25

à 50 keV), le type le plus fréquent de collision (pour un ion à charge unique) est la capture électronique ou neutralisation, mais on observe aussi la perte d'un ou plusieurs électrons (stripping). On observe également des collisions binaires sans variation de charge pour la particule rapide.

Dans un appareil à secteur magnétique unique, tous ces mécanismes concourent à la contagion isotopique; les collisions avec variation de charge sont efficaces seulement dans la deuxième partie rectiligne des trajectoires, après traversée du champ magnétique, les collisions sans échange de charge sont efficaces sur toute la longueur du parcours.

Ce schéma général n'a pas encore pu recevoir de vérification directe à l'échelle microscopique. Cependant, les résultats déjà obtenus à l'échelle macroscopique, ainsi que l'exploitation des données de la bibliographie, nous le rendent suffisamment vraisemblable pour permettre l'extrapolation qui suit.

Si l'on emploie un étage dispersif supplémentaire, deux cas sont à considérer. Si cet étage est purement électrostatique (comme pour le Séparateur de Saclay), c'est-à-dire si l'on emploie un filtre d'énergie, la contagion par échange de charge sera supprimée, mais on ne pourra, quelle que soit la finesse de l'analyseur, éliminer la contagion due à la diffusion sans échange de charge qui s'effectue sans variation d'énergie. C'est là l'origine de la contagion résiduelle observée par nous. Si le deuxième étage est magnétique, c'est-à-dire si c'est un filtre de quantité de mouvement, la contagion par échange de charge est pareillement éliminée, mais la contagion sans échange de charge est redispersée par le champ magnétique comme le serait un faisceau primaire de même énergie, et la contagion résiduelle est plus faible que précédemment.

Soit a_1 le facteur d'enrichissement pour un nuclide donné, par rapport à un nuclide isotope, que donne un séparateur à secteur. Ce facteur, pour un couple de nuclides donné et un résiduel de composition donnée, dépend de la valeur absolue de la pression résiduelle. Soit $a_1 b$ le facteur d'enrichissement dans les mêmes conditions quand le secteur magnétique est suivi d'un analyseur électrostatique; b paraît peu susceptible de varier beaucoup en fonction de a_1.

Soit a_2 le facteur d'enrichissement d'un autre étage magnétique pour le même couple de nuclides. D'après l'analyse précédente, on peut voir que, si l'on dispose en cascade les deux secteurs magnétiques, l'enrichissement obtenu est $a_1 b a_2$. La présence d'un analyseur électrostatique entre les deux étages magnétiques ne modifie pas le résultat, mais si cet analyseur est mis après le deuxième étage magnétique, on gagne encore le facteur b, correspondant à l'élimination de la contagion par échange de charge dans le deuxième étage en sorte que le facteur d'enrichissement global est $a_1 a_2 b^2$.

Faisons une application numérique. Dans notre séparation expérimentale d'uranium 235 décrite dans la référence [1], on avait $a_1 = 20$, par rapport à l'uranium 238. La valeur de l'enrichissement atteinte après double monochromatisation électrostatique était un peu supérieure à 500, ce qui donne $b = 25$. Deux étages magnétiques en cascade, avec $a_1 = a_2$ donneraient un enrichissement de 10 000. Avec un étage électrostatique supplémentaire en queue on aurait 250 000.

La valeur $a_1 = 20$ correspond à une performance très médiocre obtenue sous une pression de fonctionnement beaucoup trop forte, avec un appareil conçu et réalisé pour les masses moyennes. Les meilleures machines modernes pour éléments lourds travaillant dans les meilleures conditions, ont des facteurs « a » de l'ordre de 1 000. On voit les avantages de la monochromatisation multiple.

Si au lieu de machines de performances moyennes, on accouple deux machines de haute performance, de nouvelles perspectives sont ouvertes. Par exemple, si l'on accouple deux séparateurs dont le facteur « a » est égal à 1 000, on aura un coefficient d'enrichissement de 25 000 000. Si l'on dispose en queue un analyseur électrostatique, la valeur du coefficient montera à 625 000 000.

Le tableau suivant donne, en fonction des divers coefficients d'enrichissement précédemment déterminés, les pourcentages d'uranium 235 dans le mélange ^{235}U et ^{238}U (on fait abstraction de l'isotope 234).

Coefficient d'enrichissement	1	20	500	1 000	10 000	250 000	25 000 000	625 000 000
Pourcentage isotopique	0,7	10,5	78	87	98,6	99,9^{43}	99,999^{43}	99,9999^{8}

Quelques commentaires sont maintenant nécessaires.

Naturellement, toute l'analyse qui précède n'est valable que si l'idée de base de la monochromatisation multiple est respectée, c'est-à-dire si on s'interdit de collecter plus d'un isotope à la fois.

Nous n'avons pas tenu compte des causes secondaires de contagion. Quelle qu'en soit l'origine, la contagion correspondante est affaiblie par les dispersions successives ou peut être spécifiquement palliée. Les résultats ci-dessus restent donc valables, au moins comme ordre de grandeur.

L'allongement des trajectoires provenant de la multiplicité des étages entraîne une perte d'intensité importante, due pour une faible part à la diffusion dans le résiduel, pour une grande part à l'expansion des faisceaux ioniques dans le sens du champ magnétique, celle-ci due à la valeur toujours assez élevée (quelques électron-volts) de la température ionique dans la source. Des palliatifs peuvent être trouvés mais il vaut mieux envisager l'emploi d'appareils stigmatiques, à indice de champ magnétique non

nul, qui ne présenteront pas ce défaut. Bien plus, on pourra alors profiter des avantages spécifiques des champs à indice non nul qui sont l'accroissement de la résolution unitaire [6] et un alignement des étages moins critique que dans le cas des appareils à champ uniforme.

(*) Séance du 24 février 1958.

(1) Cassignol, *J. Phys. Rad.*, Supplément n° 11, novembre 1956, p. 113 A.

(2) Bernas, *Thèse*, Paris, 1954; *J. Phys. Rad.*, 14, 1953, p. 34.

(3) M. L. Smith, *Progress in Nuclear Physics*, 6, 1957, p. 162.

(4) Cassignol, *Comptes rendus de la Conférence internationale sur la séparation des isotopes*, Amsterdam, 1957 (sous presse).

(5) Fedorenko, Plusieurs publications résumées dans les *Rendiconti del terzo congresso internazionale sui fenomeni d'ionizzazione nei gas*, Venise, 1957, p. 295.

(6) Bruck, *Electromagnetically enriched isotopes and mass spectrometry*, M. L. Smith, Harwell, 1955, p. 238.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la température sur la réaction oxyde de nickel-anhydride molybdique*. Note (*) de MM. **Alain Silvent** et **Yves Trambouze**, présentée par M. Paul Pascal.

Les molybdates des métaux de transition sont couramment employés comme masses de contact dans un certain nombre de traitements des pétroles. Ils peuvent se préparer, soit par voie humide, soit par voie sèche. Le molybdate de nickel obtenu par coprécipitation des deux hydroxydes a déjà été étudié dans notre laboratoire [1], la présente Note se rapporte à sa préparation par voie sèche.

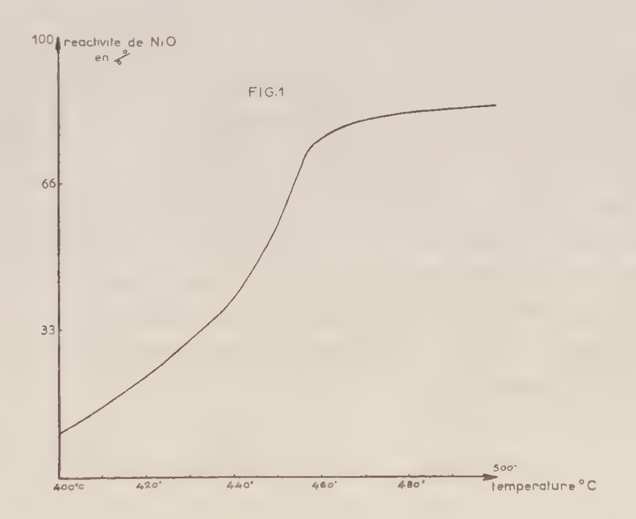
L'oxyde de nickel utilisé est préparé par déshydratation à 500° C sous la pression atmosphérique, d'un hydroxyde obtenu par la méthode de Merlin-Teichner [2] : le nitrate de nickel est dissous dans l'eau, puis complexé dans l'ammoniaque; la solution bleue obtenue est chauffée à l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne reste plus d'ammoniac; on a ainsi un précipité d'hydroxyde pur. Le produit déshydraté est un oxyde noir dont la surface spécifique, mesurée par la méthode B. E. T. [3] est de 35 m^2/g. L'anhydride molybdique est élaboré par calcination à 560° C du paramolybdate d'ammonium dans une atmosphère légèrement oxydante pour éviter la formation de l'oxyde bleu. L'anhydride ainsi préparé a une surface spécifique très faible.

Les deux produits sont mélangés en proportions équimoléculaires, finement broyés (grains de l'ordre de 1 μ), puis chauffés pendant 48 h à différentes températures comprises entre 400 et 500° C. En effet, des études préalables nous ont montré que la quantité de molybdate formée en fonction du temps et à une température donnée atteint une valeur

sensiblement constante au bout de deux jours. D'autre part, le taux de transformation ne devient sensible qu'à partir de 400° C. Une étude par diffraction de rayons X sur les produits obtenus confirme la formation du composé MoO_4Ni.

Le point le plus délicat de cette étude est la détermination de la fraction d'oxyde de nickel combiné. Après différents essais, nous avons adopté la méthode suivante : le produit obtenu après chauffage, qui est un mélange des oxydes de nickel et de molybdène, avec un molybdate de nickel, est broyé, puis traité à l'ébullition par de l'ammoniaque concentrée. Au bout de 30 à 40 mn, l'anhydride molybdique est dissous, le molybdate décomposé et le nickel combiné complexé; l'oxyde de nickel qui n'a pas réagi reste intact et peut être pesé après lavage et séchage. Le nickel complexé, donc celui qui était combiné sous forme de molybdate, est dosé gravimétriquement par la diméthylglyoxime. Nous avons ainsi deux résultats dont la somme doit être égale à la quantité initiale de nickel employé, ce qui se vérifie à 2 % près.

Les résultats obtenus sont représentés par la courbe de la figure 1 où nous avons porté, en abscisse, les températures en degrés centigrades, en ordonnée, la réactivité des oxydes exprimée par le pour-cent de NiO combiné.



On observe nettement un point d'inflexion avec une augmentation brutale de la réactivité entre 440 et 450° C. Or, l'un de nous ([1]) a mis en évidence la présence d'une transformation d'ordre supérieur lorsqu'on chauffe l'anhydride molybdique ou les molybdates. Cette transformation est justement située vers 450° C et a été expliquée par un réarrangement dans la structure de l'oxyde molybdique. Il est normal de penser que cette réorganisation est favorable aux réactions de l'état solide puisqu'elle doit

se traduire par une plus grande mobilité des ions. L'influence des points de transformation sur la réactivité des oxydes a d'ailleurs déjà été étudiée, en particulier par Forestier et Lille ([5]) dans la formation des ferrites, et par Nury ([6]) dans les réactions gaz-solides et gaz-liquides.

Enfin, nous avons déterminé l'énergie d'activation de la réaction

$$MoO_3 + NiO \rightarrow MoO_4Ni$$

qui est égale à 16 kcal.

([1]) Y. Trambouze et Y. Colleuille, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 898 et 1950 p. 320,.
([2]) R. Merlin et S. Teichner, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1892.
([3]) Brunauer, Emmett et Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 1938, p. 309.
([4]) Y. Trambouze, Y. Colleuille et Tran Huu The, *Comptes rendus*, **242**, 1956, p. 497.
([5]) H. Forestier et R. Lille, *Comptes rendus*, **204**, 1937, p. 265 et 1254; **205**, 1957, p. 848.
([6]) G. Nury, *Thèse*, Strasbourg, 1954.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Comparaison par spectroscopie infrarouge des effets de solvants sur les fréquences de valence de quelques vibrateurs* X—H *et* X—D. Note de M[lle] **Marie-Louise Josien**, MM. **Jean Lascombe** et **Jean-Pierre Leicknam**, présentée par M. Paul Pascal.

La spectroscopie infrarouge permet l'étude des complexes formés par liaison hydrogène ([1]), ([2]). Il a paru intéressant d'entreprendre une étude similaire en substituant des donneurs de deutérons aux donneurs de protons.

Dans ce premier travail, les fréquences de vibrations de valence ν_{OD}, ν_{ClD} et ν_{ND} des molécules C_6H_5OD, ClD et C_4H_5ND ont été mesurées à l'état gazeux et à l'état très dilué dans divers solvants. Dans le tableau ci-dessous, outre les valeurs des fréquences ν_{XD} et celles des fréquences ν_{XH} des composés légers correspondants, sont portés les abaissements relatifs de fréquences par rapport à l'état gazeux :

$$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_{X-D} = \left(\frac{\nu_{gaz} - \nu_{solution}}{\nu_{gaz}}\right)_{X-D} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_{X-H} = \left(\frac{\nu_{gaz} - \nu_{solution}}{\nu_{gaz}}\right)_{X-H}.$$

On peut supposer que la grandeur $\Delta\nu/\nu_g$ est indépendante de la masse réduite du vibrateur et ne dépend que du potentiel de la liaison et du potentiel perturbateur créé par les molécules du solvant ([3]). En première approximation, on admet que les potentiels de liaison XH et XD sont identiques; il est donc intéressant de comparer les abaissements relatifs $(\Delta\nu/\nu_g)_{X-D}$ et $(\Delta\nu/\nu_g)_{X-H}$.

Dans chaque solvant inerte, on observe que pour tous les solutés étudiés, ces abaissements relatifs sont identiques aux erreurs expérimentales près; il n'y a pas d'effet isotopique appréciable sur le potentiel perturbateur.

	Phénol ν_{OD}. ν_{OH} ([a]).	Acide chlorhydrique ν_{ClD}. ν_{ClH} ([b]).	Pyrrole ν_{ND}. ν_{NH} ([c]).	Phénol $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_{OD}.10^3$. $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_{OH}.10^3$.	Acide chlorhydrique $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_{ClD}.10^3$. $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_{ClH}.10^3$.	Pyrrole $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_{ND}.10^3$. $\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_g}\right)_{NH}.10^3$.
Gaz	2700 ± 3	2091 ([d])	2612 ± 3	–	–	–
	3654 ± 3	2886 ([e])	3530 ± 3	–	–	–
Solvants inertes.						
CCl_4	2669 ± 2	2052 ± 2	2589 ± 2	11,5 ± 1,9	19,1 ± 1,0	8,8 ± 1,9
	3612 ± 3	2831 ± 4	3494 ± 3	11,7 ± 1,6	19,0 ± 1,4	9,6 ± 1,7
Hexane	2676 ± 3	–	–	9,0 ± 2,0	–	–
	3622 ± 3	–	–	9,0 ± 1,6	–	–
CS_2	2656 ± 2	–	2581 ± 2	16,3 ± 1,9	–	11,9 ± 1,9
	3592 ± 3	–	3481 ± 3	17,2 ± 1,6	–	13,9 ± 1,7
Solvants accepteurs de protons.						
C_6H_5Cl	2644 ± 2	2021 ± 2	–	21,2 ± 1,9	33,4 ± 1,04	–
	3578 ± 3	2779 ± 4	–	21,2 ± 1,7	37,1 ± 1,4	–
C_6H_6	2632 ± 2	1998 ± 3	2570 ± 3	25,2 ± 1,9	44,4 ± 1,4	16,1 ± 2,3
	3563 ± 3	2750 ± 4	3458 ± 3	24,9 ± 1,6	47,1 ± 1,4	20,4 ± 1,7
Toluène	2692 ± 2	1991 ± 2	2565 ± 2	26,3 ± 1,9	47,8 ± 1,0	18,0 ± 1,9
	3548 ± 3	2744 ± 4	3448 ± 3	29,0 ± 1,6	49,2 ± 1,4	23,2 ± 1,7
o-xylène	2622 ± 3	1982 ± 3	–	29,0 ± 2,2	52,1 ± 1,4	–
	3542 ± 3	2723 ± 4	–	31,6 ± 1,7	56,5 ± 1,4	–
m-xylène	–	1983 ± 2	2562 ± 2	–	51,6 ± 1,0	19,1 ± 1,9
		2723 ± 4	3445 ± 3	–	56,5 ± 1,4	24,1 ± 1,7
Mésitylène	2618 ± 2	1977 ± 3	2559 ± 2	30,2 ± 1,9	54,5 ± 1,4	20,3 ± 1,9
	3532 ± 3	2712 ± 4	3439 ± 3	33,7 ± 1,6	60,2 ± 1,4	25,8 ± 1,7
Pseudocumène	2618 ± 2	1975 ± 2	–	30,2 ± 1,9	55,4 ± 1,0	–
	3536 ± 3	2718 ± 4	–	33,6 ± 1,7	58,1 ± 1,4	–
Nitrobenzène	2603 ± 2	–	2567 ± 3	37,3 ± 1,9	–	17,2 ± 2,3
	3511 ± 3	–	3449 ± 3	39,4 ± 1,6	–	22,9 ± 1,7
Oxyde de butyle	2489 ± 4	–	–	84,7 ± 2,8	–	–
	3332 ± 3	–	–	88,4 ± 1,6	–	–

([a]) M. L. JOSIEN, P. DIZABO et P. SAUMAGNE, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 423 et P. DIZABO, Diplôme d'études supérieures, Bordeaux, 1956.

([b]) M. L. JOSIEN et G. SOURISSEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 178.

([c]) M. L. JOSIEN et N. FUSON, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 1169

([d]) J. D. HARDY, E. F. BARKER et D. M. DENNISSON, *Phys. Rev.*, 42, 1932, p. 279.

([e]) G. HERZBERG et J. W. T. SPINKS, *Z. Physik*, 89, 1934, p. 474.

Pour un solvant accepteur de proton, on sait que les abaissements relatifs de fréquence sont dus à la formation de complexe ([1]). Le tableau montre que ces abaissements relatifs restent toujours du même ordre de grandeur pour chaque paire de vibrateur XH et XD. Dans le cas du phénol, les différences entre $(\Delta\nu/\nu_g)_{X-D}$ et $(\Delta\nu/\nu_g)_{X-H}$ ne dépassent pas les erreurs d'expérience, quelle

que soit l'importance de cet abaissement. Pour l'acide chlorhydrique, quelques-unes de ces différences sont légèrement supérieures à l'incertitude expérimentale. Mais pour le pyrrole, bien que les perturbations relatives de fréquence soient plus faibles que pour les autres donneurs considérés, la valeur de l'expression $(\Delta\nu/\nu_g)_{X-D}$ est toujours nettement inférieure à celle de $(\Delta\nu/\nu_g)_{X-H}$. Dans ce dernier cas, la substitution d'un atome de deutérium à l'atome d'hydrogène modifierait donc le potentiel perturbateur dû à la formation de complexe. La mesure des constantes et des énergies d'association devrait permettre de préciser cet effet isotopique.

(1) M. L. Josien, *Cahier de Physique*, 78, 1957, p. 49.
(2) M. L. Josien et J. Lascombe, *Colloque du C. N. R. S. sur les propriétés optiques et acoustiques des fluides comprimés*, Bellevue, juillet 1957 (sous presse).
(3) J. Lascombe et M. L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 761.

(*Centre de Physico-chimie structurale, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Réflexions sur la surtension d'hydrogène.*
Note (*) de M. **Antonio Lopez Campillo**, présentée par M. Eugène Darmois.

La surtension d'hydrogène est définie comme la différence entre la tension de dégagement de l'hydrogène à une cathode métallique et la tension réversible supposée obtenue avec une électrode normale à hydrogène plongeant dans la même solution. On a l'habitude de noter η cette surtension. Tafel à proposé (1900-1905) une relation empirique reliant η à la densité i du courant sur l'électrode. Cette relation est de la forme

$$\eta = a + b \log_{10} i; \qquad (1)$$

on l'écrit quelquefois sous la forme

$$\eta = b \log_{10}\left(\frac{i}{i_0}\right); \qquad (2)$$

i_0 est désigné sous le nom de courant d'échange. Les relations (1) et (2) se vérifient en portant η en ordonnée et $\log_{10} i$ en abscisse; on doit obtenir une droite de pente b. C'est le cas pour un certain nombre de métaux dans un certain intervalle de densité de courant; pour d'autres métaux, les « droites de Tafel » sont nettement courbes.

On a proposé, pour expliquer la surtension d'hydrogène, de nombreuses théories; toutes ces théories ont pour but de retrouver la formule de Tafel et de justifier ses coefficients, en particulier la valeur de b.

M. et Mme E. Darmois ont présenté (1946) une conception relative à la nature de l'ion H^+ en solution dans l'eau; ils l'envisagent comme un proton « encagé entre des molécules d'eau ». Dès qu'on met la tension sur le voltamètre, les ions H^+ se rangent sur la cathode; de temps en temps le proton échappe à son

entourage, *pénètre dans la cathode* où s'effectue la formation de l'hydrogène atomique. C'est seulement quand la solubilité de H dépasse une certaine valeur que l'hydrogène moléculaire se dégage à la surface du métal de la cathode. Mme Darmois (1951) a présenté une théorie de la surtension d'hydrogène basée sur ces principes; cette théorie a été remaniée récemment ([1]) par M. et Mme Darmois. La conception du proton encagé explique tout de suite qu'on puisse « charger en hydrogène » le métal de la cathode. Duflot a montré ([2]) qu'on peut ainsi faire pénétrer dans 100 g de fer bien poli 130 ml d'hydrogène mesuré à la pression atmosphérique, alors que la solubilité de l'hydrogène dans le fer est au plus une fraction de millimètre cube. Si le fer n'est pas bien poli ou s'il est passé à l'émeri, la formation de l'hydrogène a lieu à l'extérieur de la cathode et l'on n'en trouve pas dans l'intérieur.

La cathode métallique est donc une électrode d'hydrogène; on peut lui appliquer les formules valables pour l'hydrogène et en particulier la formule

$$e = \frac{\mu'_0 - \mu_0}{F} + \frac{RT}{F} \log a_{H^+}, \tag{3}$$

où μ_0 est le potentiel chimique des protons dans l'électrode, μ'_0 le potentiel chimique standard du proton en solution. Pour les dépôts de métaux, μ_0 est d'habitude considéré comme constant. Par suite de la pénétration du proton dans la cathode, μ_0 ne sera plus constant pour le dégagement d'hydrogène. Il aura une valeur différente pour la cathode métallique et pour le platine platiné de l'électrode normale. La surtension est généralement considérée comme irréversible; la formule (3) est au contraire établie pour un passage réversible. Dans la mesure où l'on peut tout de même se servir de (3) pour évaluer la surtension, on aurait simplement

$$\eta = \frac{\mu_0(\text{Pt}) - \mu_0(\text{métal})}{F}.$$

Pour le mercure par exemple, on peut facilement atteindre des surtensions de l'ordre du volt. Cela conduirait à une différence de potentiels chimiques de l'ordre de 100 000 J. Il doit être possible de mettre en évidence une telle modification par la mesure d'une autre propriété que la surtension.

(*) Séance du 24 février 1958.

([1]) *Z. Elektroch.*, 59, 1955, p. 659.

([2]) *Publ. scient. et techn. Minist. Air*, n° 265.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la détection autoradiographique et micrographique d'anciens joints γ du fer.* Note (*) de M. **Pierre Coulomb**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les anciens joints γ peuvent s'observer par une attaque chimique, par une attaque thermique ou grâce à l'autodiffusion intergranulaire. La comparaison des réseaux obtenus montre une influence analogue des paramètres géométriques sur la ségrégation d'impuretés et sur l'autodiffusion intergranulaire.

Nous avons signalé dans une Note antérieure [1] la possibilité de révéler par attaque chimique des réseaux d'impuretés et d'imperfections marquant

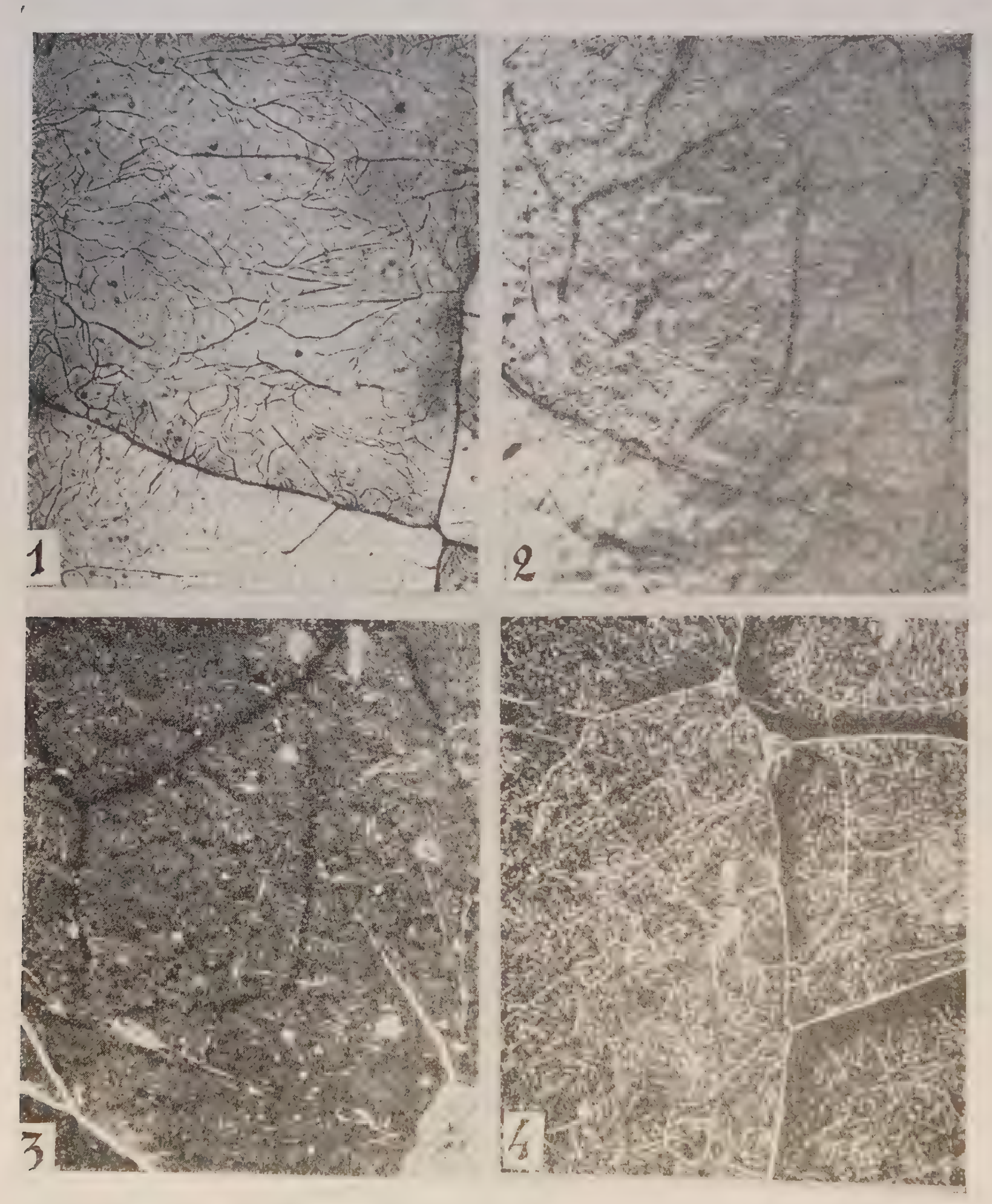


Fig. 1. — Fer brut attaqué avec une solution d'acide métanitrobenzènesulfonique dans l'alcool éthylique (× 150).

Fig. 2. — Même plage, après recuit de 19 h à 950°C sous hydrogène (× 150).

Fig. 3. — Même plage, après polissage et attaque avec une solution d'acide métanitrobenzènesulfonique dans l'alcool éthylique (× 150).

Fig. 4. — Même fer recuit 52 h à 950°C sous air, poli et attaqué avec une solution d'acide métanitrobenzènesulfonique dans l'alcool isoamylique (× 150).

le tracé d'anciens joints α ou γ; en particulier, les bandes sans figures d'attaque observées sur un fer recuit dans la partie inférieure du domaine γ, puis attaqué avec une solution d'acide picrique ou métanitrobenzène-sulfonique dans l'alcool éthylique, devaient correspondre à d'anciens joints comme semblait l'indiquer la comparaison avec le réseau des fossés d'attaque thermique. Les figures 1 à 3 montrent ainsi une même plage

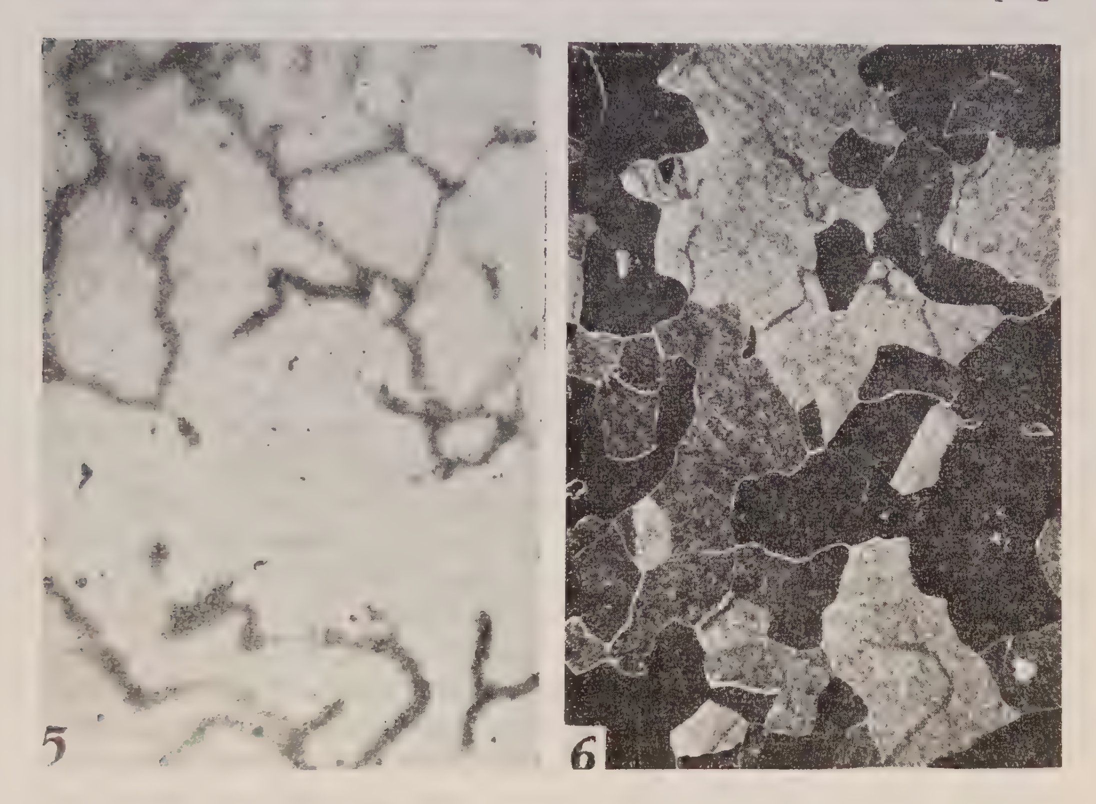


Fig. 5. — Autoradiographie sur le même fer recuit 100 h à 1000° C (× 75).
Fig. 6. — Même plage après attaque avec une solution d'acide métanitrobenzènesulfonique dans l'alcool éthylique (× 75).

d'un fer pur ([2]). La structure α initiale est révélée par le réactif à l'acide métanitrobenzènesulfonique (*fig.* 1). Le métal est recuit 19 h à 950° C dans un courant d'hydrogène purifié; il présente alors de nombreux fossés d'attaque thermique (*fig.* 2). Après un nouveau polissage, il est attaqué au même réactif que précédemment (*fig.* 3). Les fossés d'attaque thermique de la figure 2 correspondent aux joints (ou sous-joints) α initiaux et finaux, et aux bandes noires (par observation en fond noir) qui doivent marquer les anciens joints γ.

Nous apportons dans cette Note une confirmation directe de cette interprétation en mettant à profit la pénétration préférentielle du fer marqué dans les joints de grains du fer γ. S. Z. Bokstein, S. T. Kishkin et

L. M. Moroz ([3]) ont donné des images autoradiographiques suggérant une telle pénétration sur des échantillons recuits à des températures inférieures à 1 200° C. Nous avons donc recuit sous courant d'hydrogène pendant 100 h à 1 000° C un échantillon du même fer que précédemment sur lequel nous avions déposé électrolytiquement un mélange de ^{55}Fe et ^{59}Fe. (Le chauffage et le refroidissement étaient rapides, pour éviter les phénomènes d'autodiffusion en phase α.) Après abrasion de la zone où la diffusion en volume a été prépondérante nous avons posé pendant six jours une autoradiographie sur une émulsion à gros grains (« Kodaline »). Nous avons obtenu ainsi un réseau dont la netteté semble indiquer une stabilisation rapide des joints γ dans lesquels la diffusion s'est effectuée. Le réseau observé est incomplet, d'intensité variable (*fig.* 5). Les différences de noircissement montrent l'influence des paramètres géométriques définissant le joint intergranulaire sur la pénétration du radioélément, phénomène analogue à ceux observés par C. Leymonie et P. Lacombe en phase α ([4]). On doit noter en particulier l'absence de joints de macles, joints qui ont été souvent observés dans le fer γ (par oxydation intergranulaire par exemple, fig. 4), mais ne doivent permettre qu'une faible pénétration préférentielle du radioélément. La comparaison avec le réseau incomplet lui-même, des bandes sans figures d'attaque de la micrographie (*fig.* 6) montre que les tracés de joints se correspondent exactement. Les parties effacées ou renforcées sont en général les mêmes. Il semble donc que l'influence des cinq paramètres d'orientation du joint sur la ségrégation d'impuretés dont les traces sont révélées par un réactif chimique et marquent l'ancien joint γ, soit analogue à l'influence de ces paramètres sur l'autodiffusion intergranulaire dans le réseau cubique à faces centrées. Ces deux phénomènes permettent donc de détecter d'anciens joints de désorientation assez grande sans introduire de procédés perturbateurs comme l'oxydation ou la cémentation; ils permettent ainsi la comparaison d'un réseau ancien avec le réseau de joints actuel.

(*) Séance du 24 février 1958.

([1]) P. Coulomb, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 799.

([2]) La composition de ce fer appelé I est donnée dans la note ([1]).

([3]) *Met. Obrab. Metallov.*, 2, 1957, p. 2.

([4]) *Rev. Mét.*, 54, 1957, p. 653.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines, Paris.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la préparation de dérivés aminés de l'alcool polyvinylique et de l'amidon.* Note de M. **Yves Merle**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'époxy-1.2 diéthylamino propane se fixe sur l'alcool polyvinylique et l'amidon et permet d'obtenir les dérivés diéthylamino hydroxypropylés correspondants.

L'addition bien connue de la fonction époxyde sur l'alcool polyvinylique [1], [2] et sur l'amidon [3], permet de préparer des dérivés aminés de ces deux polymères hydroxylés, par addition d'une époxyamine.

Les tentatives déjà faites par différents auteurs pour aminer l'alcool polyvinylique [4], [5], [6] n'ont donné que des teneurs en azote très inférieures à celles obtenues par l'addition d'une époxyamine. Il ne semble pas qu'il y ait eu de tels essais sur l'amidon.

L'époxy-1.2 diéthylamino-3 propane, déjà utilisé pour l'amination de la cellulose [7], est le réactif utilisé. Il est préparé par action de l'épichlorhydrine sur la diéthylamine [8].

Il réagit sur les polymères hydroxylés suivant le schéma :

$$\left| -OH + CH_2-CH-CH_2-N\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right. \quad (\text{époxyde } CH_2-CH \text{ pontés par } O) \rightarrow \left| -O-CH_2-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-N\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right.$$

a. Action sur l'alcool polyvinylique. — L'alcool polyvinylique utilisé est d'origine industrielle, à poids moléculaire élevé, et presque entièrement désacétylé; son indice de saponification n'est que de 10, il n'est soluble dans l'eau qu'à chaud.

Pour effectuer l'amination, l'alcool polyvinylique est d'abord laissé en contact, pour le faire gonfler, avec trois fois son poids de soude, puis bien essoré. Il est alors additionné d'époxyamine et porté à une température fixe (entre 60 et 100°) pendant des temps variant de 1 à 5 h. Le produit de la réaction est rincé à l'eau pour éliminer la soude, lavé pendant 16 h au Soxhlet à l'éthanol, puis rincé à l'éther anhydre et séché sous vide phosphorique. L'azote est dosé par la méthode de Kjeldahl.

Les alcools polyvinyliques aminés sont des produits amorphes jaunâtres, ayant perdu leur solubilité dans l'eau et la monoéthanolamine pour des teneurs en azote supérieures à 1,5 %. Ces solvants ne provoquent qu'un très fort gonflement.

Le degré de substitution obtenu varie avec la température, le temps de réaction et la concentration de la soude employée pour amener le gonflement de l'alcool polyvinylique.

1° En faisant varier la concentration de la soude à température et temps de réaction constants (100° pendant 3 h), le taux de fixation passe par un léger maximum pour une concentration en soude de 200 g/l (6,2 % d'azote). Pour une concentration en soude nulle, c'est-à-dire en partant d'alcool polyvinylique simplement humecté d'eau, nous obtenons déjà un taux de fixation assez élevé (5,4 % d'azote) contrairement au cas de la cellulose.

2° A concentration de soude constante (200 g/l) et en ne faisant varier que le temps de réaction, nous obtenons le meilleur résultat à 100° pendant 4 h. La teneur en azote atteint dans ces conditions 6,4 %, ce qui correspond à un degré de substitution topochimique de 0,5 par motif vinylique.

L'alcool polyvinylique aminé est capable de fixer à froid des colorants acides de la laine comme le rose bengale F, le jaune naphtol OS, le vert d'alizarine J, etc.

b. Action sur l'amidon. — L'amidon utilisé est de l'amidon de riz.

3 g d'amidon sont mélangés à trois fois leur poids de soude à 200 g/l. La pâte obtenue est rendue homogène par un brassage vigoureux, puis additionnée de 9 g d'époxy-1.2 diéthylamino-3 propane. Le tout est chauffé à 100° pendant 4 h. Après réaction, le produit est rincé à l'eau, puis lavé au Soxhlet au dioxane pendant 16 h. Le lavage à l'alcool n'est pas recommandé en raison de la présence dans l'amidon obtenu de produits de dégradation solubles dans l'alcool, qui sont entraînés par l'extraction. Le produit est rincé à l'éther et séché sous vide.

L'amidon aminé ainsi obtenu est une poudre jaunâtre, dont la teneur en azote atteint 6,3 %, correspondant à un degré de substitution topochimique de 1,9 par motif glucane.

Il est également possible d'effectuer l'amination de l'amidon sans faire intervenir la soude.

3 g d'amidon sont mélangés à 3 g d'eau, puis additionnés de 6 g d'époxyamine. Le tout est chauffé à 100° pendant 3 h. Le produit obtenu est lavé comme l'échantillon précédent, sans nécessiter un lavage à l'eau.

L'amidon aminé obtenu dans ce cas a une teneur en azote de 4,6 %, correspondant à un degré de substitution de 1,2 par motif glucane.

(1) LAGACHE, *Thèse*, Paris, 1952; G. CHAMPETIER et LAGACHE, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 1137.

(2) COHEN, HOWARD, *J. Polymer Sc.*, **11**, 1953, p. 193.

(3) W. ZIESE, *Z. Physiol. Chem.*, **229**, 1934, p. 213-218.

(4) KENECHI et TANABE, Brevet japonais n° 4.823, 26 septembre 1953.

(5) H. J. HAHN et F. WINKLER, Brevet allemand n° 888.008, 27 août 1953; et n° 906.754, 18 mars 1954.

(6) MINAMI et KOJIMA, *J. Chem. Soc. Japan*, **57**, 1954, p. 826-827.

(7) G. CHAMPETIER, MONTEGUDET et J. PETIT, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1896.

(8) REBOUL, *Comptes rendus*, **97**, 1883, p. 1488 et 1556.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation d'alcool polyméthylallylique par réduction du polyméthacrylate de méthyle.* Note de MM. **Jean Petit** et **Bertrand Houel**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La réduction du polyméthacrylate de méthyle par l'hydrure de lithium aluminium permet d'obtenir l'alcool polyméthylallylique. Description de la préparation et analyse du produit ainsi que de son dérivé acétylé.

Il a jusqu'ici été très difficile d'obtenir des polyols dont le motif monomère est du type allylique et possédant un degré de polymérisation élevé. Certains chercheurs ont essayé d'en obtenir par polymérisation d'esters allyliques suivie de saponification; les polymères obtenus n'ont en général qu'un degré de polymérisation inférieur à 15 et semblent assez mal définis [1].

Nous avons pu obtenir des polyols mieux définis en réduisant les fonctions ester d'un polyméthacrylate de méthyle moyennement polymérisé suivant la réaction :

$$-CH_2-\underset{\substack{|\\ COOCH_3}}{\overset{\substack{CH_3\\ |}}{C}}- + 2H_2 \rightarrow -CH_2-\underset{\substack{|\\ CH_2OH}}{\overset{\substack{CH_3\\ |}}{C}}- + CH_3OH$$

Les divers essais de réduction par la méthode classique de Bouveault et Blanc n'ont donné que des résultats décevants. Au contraire, l'utilisation de l'hydrure de lithium aluminium nous a conduits à des résultats très satisfaisants.

Préparation du polymère. — 10 g de méthacrylate de méthyle monomère sont polymérisés en solution dans 10 g de benzène en présence de 0,1 g de peroxyde de benzoyle.

Ce mélange est chauffé au reflux pendant 6 h pour donner un liquide très visqueux qui est ensuite dilué par un mélange de 40 ml de benzène et 200 ml de tétrahydrofuranne.

Réduction des fonctions ester. — Dans cette solution sont introduits goutte à goutte avec vive agitation, 10 g d'hydrure de lithium-aluminium dissous dans 200 ml de tétrahydrofuranne.

La réaction est légèrement exothermique et la masse est maintenue encore 2 h au reflux. Après refroidissement, l'ensemble est hydrolysé par une solution d'eau à 20 % dans le tétrahydrofuranne.

La substance organique est extraite, après essorage, du précipité volumineux, par traitement de ce dernier au métacrésol chaud.

La solution crésolique est ensuite lavée à l'acide chlorhydrique 3 N, puis à l'eau distillée.

L'alcool polyméthylallylique est précipité de cette solution par adjonction d'une quantité importante d'acétone, le solide recueilli est débarrassé des traces de crésol par lavage au benzène dont les dernières traces sont chassées sous vide.

L'alcool polyméthylallylique ainsi obtenu se présente sous forme d'une masse légèrement jaunâtre, dure et cassante, totalement débarrassée de sels minéraux.

Analyse élémentaire :

	C %.	H %.	O %.
Théorique....................	66,71	11,18	22,11
Trouvé......................	67,67	10,81	21,52

Ces résultats font apparaître une disparition d'environ 10 % des fonctions alcooliques, vraisemblablement par éthérification récipoque.

L'acétylation semble confirmer cette hypothèse. L'acétate polyméthylallylique se prépare facilement par la méthode classique, et il présente une solubilité totale dans le mélange acétylant, dans l'acétone et dans l'alcool à chaud.

Analyse élémentaire :

	C %.	H %.	O %.
Théorique....................	63,13	8,83	28,04
Trouvé......................	64,74	9,09	26,17

Indice de saponification : théorique, 491,5; trouvé, 446.

Il convient de noter certaines particularités de l'alcool polyméthylallylique ainsi préparé : sa solubilité est pour ainsi dire nulle dans tous les solvants courants ou dans des couples de solvants. L'eau ne le dissous pas et ne le gonfle pas. Les seuls solvants réels sont le métacrésol et la pyridine, sans aucune précipitation à froid.

Il n'a pas été possible de déterminer un point de fusion : il y a un léger ramollissement au-dessus de 150°. Une fusion brutale survient lorsqu'une pyrolyse importante s'est déjà produite.

Les produits de destruction pyrolytique ont une odeur très particulière, rappelant celle des corps obtenus dans les mêmes conditions avec la gomme laque, mais sans aucun rapport avec celle, si caractéristique, du méthacrylate de méthyle.

Un chauffage prolongé même à une température relativement douce amène son insolubilité totale dans le métacrésol.

Toutes les caractéristiques citées conduisent à penser que l'alcool polyméthylallylique est un polyol présentant de puissantes interactions entre les diverses chaînes du polymère et que sa déshydratation pouvant amener des liaisons pontales covalentes est particulièrement facile.

([1]) D. E. ADELSON et H. F. GRAY, Jr. (Shell), U. S. P. 2.467.105, 1949; D. E. ADELSON, T. E. EVANS (Shell), U. S. P. 2.473.124, 1949; Brit. P. 565.719, 1944; N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappy Dutch 68.281, 1951; D. E. ADELSON, et H. F. GRAY, Jr. (Shell), U. S. P. 2.426.913, 1947; S. A. BALLARD (Shell), Brit. P. 595.502, 1947; K. A. J. SINGER, *Thèse*, Faculté des Sciences de l'Université de Paris, 1957.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la préparation et quelques propriétés d'alumine amorphe.* Note de M. **STANISLAS TEICHNER**, présentée par M. Paul Pascal.

Divers auteurs ont signalé la possibilité d'obtenir une alumine amorphe, ne présentant aucune structure décelable aux rayons X. Cette alumine préparée par précipitation en milieu aqueux contient toujours une quantité importante d'ions tels que SO_3^{--} ou NO_4^- lorsque le sel soluble d'aluminium est le sulfate ([1]) ou le nitrate ([2]) par exemple.

Nous avons montré avec nos collaborateurs ([2]) qu'un tel solide peut être purifié par des agents alcalins dissous en milieu alcoolique. Dans ces conditions, l'alumine débarrassée d'anions étrangers reste amorphe aux rayons X. Une purification réalisée en milieu aqueux entraîne par contre la cristallisation d'hydrates d'alumines plus ou moins bien organisés ([2]).

Par ailleurs, il nous a été possible de préparer des alumines amorphes très pures en procédant, soit à la dissociation thermique d'un alcoolate d'aluminium ([3]), soit à une hydrolyse ménagée de ce composé organique par de la vapeur d'eau ([2]). Il est apparu ainsi que tout contact avec de l'eau liquide doit être évité lorsque le but recherché est l'obtention des alumines pures *amorphes*.

Aussi avons-nous imaginé de précipiter en une seule étape un sel d'aluminium dissous dans de l'alcool méthylique par une base telle que l'ammoniac gazeux, dont l'excès n'entraîne pas, contrairement à l'emploi de la potasse, par exemple, une redissolution de l'alumine formée. Si l'alcool et l'ammoniac sont anhydres, le sel d'aluminium utilisé doit contenir au moins 3 mol d'eau de cristallisation, car en absence de toute trace d'eau, la méthode précédente conduit à l'obtention du méthylate d'aluminium ([3]).

49 g du chlorure d'aluminium cristallisé avec 6 mol d'eau sont dissous dans 700 ml d'alcool méthylique anhydre maintenu au voisinage de 0°C. Un courant de gaz ammoniac est alors envoyé lentement dans la solution jusqu'à ce qu'un gain de poids de 21 g soit enregistré. Cette quantité correspond au double de la quantité d'ammoniac nécessaire pour précipiter l'alumine selon la réaction

$$2\,Cl_3Al,\ 6\,H_2O + 6\,NH_3 \rightarrow Al_2O_3,\ 3\,H_2O + 6\,ClNH_4 + 3\,H_2O.$$

Le précipité blanc obtenu est traité au Soxhlet par de l'alcool méthylique afin d'extraire le chlorure d'ammonium, soluble dans l'alcool. L'alumine est ensuite débarrassée de l'alcool et de l'ammoniac par séjour sous une pression de 15 mm Hg en présence d'anhydride

phosphorique. 15 g d'une poudre blanche, de densité apparente de l'ordre de 1, ne contenant pas de chlore ni d'alcool méthylique (traces de carbone seulement) sont ainsi obtenus. La calcination à 1 000°C entraîne une perte de poids de 37,6 %, ce qui correspond à une composition Al_2O_3, 3.4 H_2O. Le rendement calculé en trihydrate d'alumine est donc de l'ordre de 95 %. Le solide est amorphe aux rayons X.

Le tableau ci-après donne, pour les différentes températures du traitement thermique dans le vide (10^{-3} mm Hg) jusqu'à poids constant, la composition chimique ainsi que la surface spécifique rapportée au poids actuel de l'échantillon et au poids de l'échantillon calciné à 1 000° C.

Température (°C).	$\frac{H_2O}{Al_2O_3}$.	Surface spécifique	
		m²/g actuel.	m²/g calciné.
25	3,04	600	900
75	2,66	590	870
150	2,01	480	650
200	1,32	480	590
250	0,90	520	600
300	0,53	520	570
350	0,35	500	530
400	0,19	460	480
450	0,15	420	430

Les isothermes d'adsorption d'azote à — 195° C qui permettent de mesurer la surface spécifique (méthode B. E. T.) sont toutes du type Langmuir indiquant une adsorption limitée à une couche. Ainsi l'alumine hydratée initiale et ses produits de dissociation sont constitués par des gels dont tous les pores ont sensiblement le même diamètre, de l'ordre de celui de la molécule d'azote (gels microporeux).

La désorption à 25° C conduit à un trihydrate d'alumine sensiblement stœchiométrique. Toutefois le réactif de K. Fischer dose l'eau en excès par rapport à la composition Al_2O_3, 2,66 H_2O. La même composition caractérise l'échantillon porté à 75° C dans le vide. L'alumine hydratée préparée semble donc contenir 2,66 mol d'eau de constitution, l'eau en excès pouvant être de l'eau adsorbée. Une perte sensible de l'eau de constitution se produit déjà dans le vide à 150° C, comme pour les trihydrates cristallisés bayérite et hydrargyllite ([4]).

La pente de la courbe, tracée à partir des valeurs du tableau précédent, donnant la composition en fonction de la température reste régulièrement croissante jusqu'à 200° C. A partir de ce point de transition jusqu'à 450° C la pente est régulièrement décroissante. L'examen de la courbe donnant la surface spécifique, rapportée au poids actuel, en fonction de la température accuse un minimum entre 150 et 200° C suivi d'un maximum entre 250 et 300° C. Lorsque la surface spécifique est rapportée au poids de l'échantillon calciné à 1000° C sa variation avec la température est

beaucoup plus régulière. Seul un plateau sensiblement horizontal (compte tenu de l'erreur dans la mesure des surfaces spécifiques) subsiste entre 200 et 250° C. Il semblerait ainsi que l'évolution de l'échantillon avec la température n'est pas régulièrement monotone et qu'un solide particulier, de composition s'approchant de celle du monohydrate, est engendré vers 225° C.

Il est cependant probable que pour un adsorbant présentant le phénomène d'adsorption physique unimoléculaire les valeurs des surfaces spécifiques calculées selon l'équation de B. E. T. risquent d'être peu exactes. En effet, c'est pour une telle adsorption que l'interaction solide-gaz dépend le plus de la nature de la surface du solide. Si la nature de cette surface se modifie au cours de la dissociation de l'alumine hydratée, le nombre de molécules d'azote adsorbées en couche unimoléculaire peut dépendre non seulement de l'aire superficielle (adsorption non spécifique), mais également de l'interaction gaz-solide (adsorption spécifique). En l'absence de mesures des chaleurs isostériques ou calorimétriques d'adsorption d'azote pour les différents échantillons, il est difficile de considérer le minimum et le maximum ou le palier des surfaces spécifiques, décrits plus haut, comme réels.

Toutefois la forme des isothermes d'adsorption d'azote à — 195° C permet d'attribuer à tous les échantillons une texture microporeuse, sensiblement monodimensionnelle dont l'eau est expulsée sans modification notable de celle-ci et notamment sans élargissement du diamètre des pores. Ce phénomène constitue la différence la plus marquante avec celui observé pour les trihydrates cristallisés où le départ d'eau entraîne la création des pores polydimensionnels caractérisés par les isothermes d'adsorption d'azote en forme de S ([4]).

Il semble que l'alumine microporeuse amorphe, de surface spécifique élevée, doit pouvoir trouver un large emploi en catalyse.

([1]) E. Calvet, P. Boivinet, M. Noël, H. Thibon, A. Maillard et R. Tertian, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1953, p. 99.

([2]) B. Imelik, M. V. Mathieu, M. Prettre et S. Teichner, *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, p. 651.

([3]) S. Teichner, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 810.

([4]) L. Blanchin, *Thèse*, Lyon, 1952; M. Petitjean, *Thèse*, Lyon, 1955.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la courbe thermodifférentielle du grillage de la pyrite.* Note (*) de M. **Jean Orrit**, présentée par M. Charles Mauguin.

Bien que très étudié en raison de son importance industrielle ([1]), ([2]), le grillage de la pyrite demeure une opération obscure dans ses détails. L'analyse thermodifférentielle (ATD) en donne une courbe complexe que nous avons cherché à interpréter.

Nous avons opéré avec une installation d'ATD qui a l'originalité de permettre le passage d'un courant d'air à travers l'échantillon examiné [3]. L'efficacité du balayage a été augmentée, d'abord en choisissant un échantillon en grains assez gros (tamis 40-100), ensuite en dispersant ces grains dans cinq fois leur poids d'alumine. Le débit du courant d'air était de l'ordre de 2 à 3 ml/s; la prise d'essai était d'un poids de 60 à 70 mg; on maintenait enfin la vitesse de chauffe à 10° C/mn environ.

La courbe enregistrée, reproduite sur la figure 1, a été décomposée en différentes parties que nous nous proposons d'interpréter successivement.

Partie AB *de* 400 *à* 450° (*fig.* 1). — La pyrite commence à s'oxyder partiellement en $Fe^2 O^3$ et $Fe^3 O^4$. La magnétite $Fe^3 O^4$ se manifeste par le magnétisme intense du produit obtenu. La présence de pyrrhotite, également magnétique, est exclue car il n'y a pas de soufre libérable par Cl H. La majeure partie du $Fe^2 O^3$ se retrouve dans le résidu après dissolution de la pyrite et de la magnétite dans un mélange bouillant $Cl\,H + Cl\,O_3\,K$.

Partie BC *de* 450 *à* 480° (*fig.* 1). — Le crochet endothermique BC a pu être interprété [4] comme dû à une dissociation de la pyrite selon la réaction

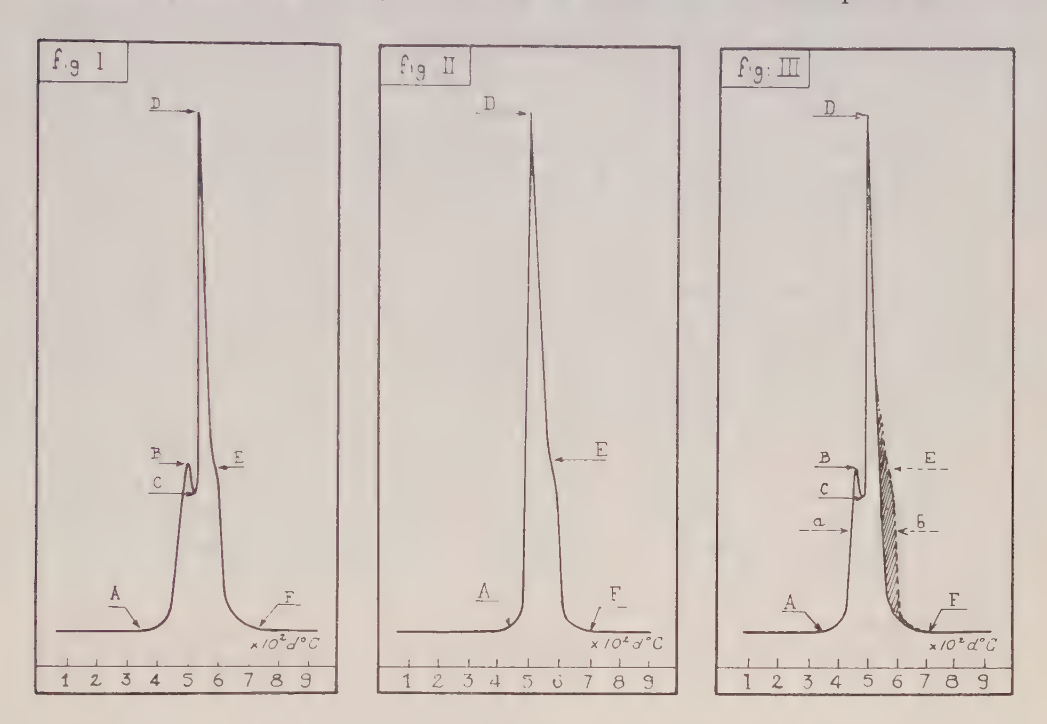
$$S^2Fe \rightleftharpoons SFe + S - Q \text{ cal.}$$

Si l'on remplace l'air par de l'azote jusqu'à une température *t* au-delà de laquelle on rétablit le passage de l'air, on constate, pour des températures *t* de plus en plus élevées, que le crochet C diminue d'amplitude pour disparaître lorsque *t* atteint 480° (*cf.* courbe de la figure 2). Cette influence du milieu est inexplicable par la réaction précédente qui ne fait pas intervenir d'oxygène. Or, un échantillon chauffé jusqu'en B montre au microscope que les grains de pyrite sont recouverts d'une couche brune régulière et continue, reconnue à l'analyse comme formée d'oxydes et de sulfates de fer. Ces résultats de l'analyse chimique sont confirmés par les rayons X ainsi que l'absence de pyrrhotite. Cette couche brune est, au contraire, profondément fissurée lorsqu'on examine un échantillon chauffé jusqu'en C.

Ceci laisse supposer que l'oxydation a été ralentie, puis arrêtée, par la présence de cette couche oxydée dont le rôle protecteur s'est achevé au moment de sa fissuration.

Partie CD *de* 480 *à* 500° (*fig.* 1). — L'excès de la chaleur reçu par le creuset au cours de la réaction précédente se dissipe selon une loi exponentielle du temps. C'est ce que traduit bien l'allure du début de la branche DE de la courbe. Toutefois, il apparaît en E une inflexion anormale que nous avons attribuée à la combustion de la faible quantité de pyrrhotite résiduelle : il y a peu de monosulfure et son oxydation, bien que très exothermique, n'entraîne qu'une très légère inflexion de la courbe.

En effet, si au point D (*fig.* 3) on remplace le courant d'air par un courant d'azote, on supprime la cause d'oxydation et l'inflexion E disparaît. La nouvelle courbe *a* de refroidissement, représentée en trait plein sur la figure 3, suit la loi exponentielle. L'aire hachurée comprise entre les



courbes *a* et *b* (*b* en pointillé) de la figure 3 est sensiblement proportionnelle à la masse de pyrrhotite entrant en réaction, elle est aussi fonction de la chaleur de réaction et de la sensibilité de l'analyse thermique à cette température. Nous avons déterminé la loi de variation de la sensibilité en fonction de la température en étalonnant notre appareil avec des substances dont les chaleurs de décomposition sont connues ([5]).

Nous avons pu ainsi calculer par voie calorimétrique la quantité de pyrrhotite contenue dans notre échantillon. La valeur trouvée concorde de façon satisfaisante avec le résultat de l'analyse chimique.

Conclusion. — Nous avons cherché une interprétation détaillée des courbes d'ATD de la pyrite chauffée dans un courant d'air rapide. Un accident endothermique observé vers 450° paraît dû à la formation d'une couche protectrice à la surface des grains de pyrite plutôt qu'à une dissociation en pyrrhotite et soufre parfois invoquée, mais nullement démontrée.

La pyrrhotite n'apparaît qu'à une température plus élevée où elle est rapidement oxydée en presque totalité. Une faible partie de ce sulfure peut néanmoins subsister jusqu'à 530° et son oxydation se manifeste alors, à cette température, par une légère inflexion de la courbe.

(*) Séance du 24 février 1958.

(1) F. de Rudder, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4e série, 47-48, 1930, p. 1 et 1225.

(2) J. Charrier, *Thèse*, Toulouse, 1952.

(3) L. Capdecomme et R. Pulou, *Bull. Soc. Fr. Min.*, 77, 1954, p. 969.

(4) G. Sabatier, *Bull. Soc. Fr. Min.*, 79, 1956, p. 173.

(5) G. Sabatier, *Bull. Soc. Fr. Min.*, 77, 1954, p. 953.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les acides nopinolacétiques.* Note (*) de MM. **Michel Vilkas** et **Nedumparambil A. Abraham**, présentée par M. Marcel Delépine.

En 1908 O. Wallach observait que la déshydratation acide, suivie de décarboxylation, de l'acide nopinolacétique (II) conduit aux α- et β-fenchènes [1]. Cet acide, obtenu par réaction de Réformatsky sur la nopinone (I), possède vraisemblablement la configuration cis de l'hydroxyle par rapport au pont gem-diméthylé et c'est probablement la raison de la formation exclusive de fenchènes par redressement du pont méthylénique (migration vers le carbone 2 de la liaison 1-7 avec inversion de Walden sur C_2). L'acide nopinolacétique trans (III), stéréoisomère de (II), devrait conduire au camphène ou à un autre corps de la série bornylique par redressement du pont gem-diméthylé (migration de la liaison 1-6) [2].

Pour vérifier le bien-fondé de cette hypothèse, nous avons tenté de préparer (III) à partir de la nopinone via le β-pinènecarboxylate-10 d'éthyle (IV) par la suite de réactions : (avec $Ph{=}C_6H_5$; $P =$ phosphore).

$$(I) \xrightarrow{Ph_3P{=}CH-CO_2Et} (IV) \xrightarrow{PhCO_3H} {>}\underset{\diagdown O \diagup}{C\text{——}CH}-CO_2Et$$

$$\xrightarrow{LiAlH_4} {>}\underset{OH}{\underset{|}{C}}-CH_2-CH_2OH \xrightarrow{MnO_4K} (III)$$

La réaction de Wittig [3] avec le triphénylphosphine-méthylène appliquée à la nopinone fournit, comme prévu, le nopinène [identifié par ses constantes physiques, le spectre Raman et l'adduct cristallisé avec le tétrachlorure de carbone [4]], mais avec un rendement de 25 % seulement. Le triphénylphosphine-méthylène-carboxylate d'éthyle $Ph_3P{=}CH-CO_2Et$, que nous avons vérifié réagir, faiblement il est vrai, sur la cyclohexanone, ne réagit plus du tout avec la nopinone.

Aussi avons-nous essayé de préparer IV par déshydratation de (II) à l'oxychlorure de phosphore-pyridine, 1 h à 95°. La possibilité d'une transposition nous paraissait exclue à cause de l'exemple du trans-méthylnopinol qui donne avec ce réactif un mélange d'α et de β-pinènes [5]. Il se forme un

mélange d'esters α.β- et β.γ-insaturés, séparés par hydrolyse alcaline ménagée au moyen de carbonate de potassium. L'ester conjugué ($É_{0,5}$ 80°; n_D^{20} 1,4990; $\alpha_j + 118°24$; $C_{13}H_{20}O_2$, calculé %, C 74,96; H 9,68; trouvé %, C 74,51; H 9,91; λ_{max}^{EtOH} 230 mμ, ε 16.140), que nous pensions être (IV), est oxydé par l'acide *p*-nitroperbenzoïque ([6]) en époxy-ester ($É_{0,2}$ 90-91°; n_D^{28} 1,475; $\alpha_j + 34°66$; $C_{13}H_{20}O_3$, calculé %, C 69,61; H 8,99; trouvé %, C 69,31; H 9,13) lequel est réduit par l'hydrure de lithium-aluminium en β-glycol (Zérévitinoff : 1,91 H mobile).

I II III IV V

VI VII VIII IX X

L'oxydation permanganique alcaline de celui-ci fournit en bon rendement un β-hydroxyacide [F 138-140°; $[\alpha]_j + 23°,24$ (c. 9 %, EtOH); $C_{11}H_{18}O_3$, calculé %, C 66,64; H 9,14; trouvé %, C 66,94; H 9,39; Zérévitinoff : 1,98 H mobile] qui n'est cependant pas l'hydroxyacide (III) escompté.

En effet il se laisse facilement déshydrater par l'oxychlorure de phosphore-pyridine en un acide insaturé [F 174-175°; $[\alpha]_j + 195°,70$ (c. 9 %, $CHCl_3$); $C_{11}H_{16}O_2$, calculé %, C 73,30; H 8,95; trouvé %, C 73,18; H 8,86; λ_{max}^{EtOH} 223 mμ, ε 14.060], identique à l'acide obtenu par saponification de (IV), et dont l'ozonolyse fournit non la nopinone, mais l'α-fenchocamphorone (V) (identifiée par ses constantes physiques très caractéristiques et celles de sa semi-carbazone). L'ester α.β-éthylénique dont nous étions partis n'est donc pas (IV) mais (VI) et la déshydratation de (II) s'était effectuée partiellement avec transposition fenchylique.

Une autre voie d'approche possible de (III) consistait à faire réagir le divinylmagnésium $Mg(CH=CH_2)_2$ sur l'époxyde du β-pinène (VII), les magnésiens symétriques étant connus pour se combiner aux époxydes sans les isomériser ([7]). Le bromure de vinylmagnésium, préparé au sein du tétrahydrofurane selon Normant ([8]) et débarrassé du bromure de magnésium par préci-

pitation au dioxane (0,12 % de brome restant en solution), réagit facilement avec (VII) pour donner non l'alcool éthylénique tertiaire attendu (VIII), mais l'alcool secondaire (IX) [$É_{0,1}$ 60°; n_D^{18} 1,499; d_4^{18} 0,9788; $[\alpha]_j - 27°,64$ (c. 10 %, $CHCl_3$); $C_{12}H_{20}O$, calculé %, C 79,94; H 11,18; trouvé %, C 79,34; H 11,21; acétylation pyridinée : 1,09 OH], oxydable par l'anhydride chromique en cétone αβ-éthylénique (λ_{max}^{EtOH} 246 mμ, ε 5.690).

Le malonate d'éthyle sodé se combine à (VII) pour donner l'ester-lactone (X) (ν_{ester} 1740 cm^{-1}; $\nu_{\gamma\text{-lactone}}$ 1780 cm^{-1}), saponifié par la potasse en acide-lactone [F 140-142°; $[\alpha]_j - 12°,8$ (c.2,5 % EtOH); $C_{13}H_{18}O_4$, calculé %, C 65,53; H 7,61; trouvé %, C 65,40; H 7,76] mais le rendement de cette réaction est trop faible (5 %) pour pouvoir envisager la dégradation ultérieure de (X) en (III).

(*) Séance du 24 février 1958.

(1) O. WALLACH, *Ann.*, 357, 1907, p. 49; 363, 1908, p. 1.

(2) J. L. SIMONSEN, *The Terpenes*, Cambridge, 2, 1949, p. 156.

(3) G. WITTIG et coll., *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 1318; 88, 1955, p. 1654.

(4) G. DUPONT, R. DULOU et Mlle G. CLÉMENT, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 17, 1950, p. 1056.

(5) M. VILKAS, G. DUPONT et R. DULOU, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1329.

(6) M. VILKAS, *XVIe Congrès de Chimie*, Paris 1957, Résumés des Communications, II, p. 284.

(7) M. TIFFENEAU, *in* V. GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, 6, p. 303.

(8) H. NORMANT, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 440.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse des N-(hydroxyaryl) arylcétimines.* Note (*) de MM. **ROGER CANTAREL** et **FRANÇOIS SOUIL**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs indiquent une méthode d'obtention quasi quantitative de ces bases et des amines secondaires N-hydroxyarylées correspondantes. Ces derniers composés sont très fragiles; leurs chlorhydrates sont stables.

Les N-(hydroxyaryl) arylcétimines $Ar_2C{=}N{-}Ar(OH)$ sont difficilement accessibles. Leur synthèse par condensation d'une arylcétimine et d'hydroxyarylamines primaires, analogue à celle qui permet l'obtention de diverses N-(hydroxyalcoyl) arylimines (1), pouvait être tentée. Mais, en raison de l'acidité de l'oxhydryle phénolique, il n'était pas certain que la base iminée réagisse de façon identique. L'expérience nous a montré que les aminophénols se comportent bien, dans cette réaction, comme les aminoalcools.

La diphénylcétimine, par exemple, chauffée avec les hydroxyanilines ortho, méta et para, donne lieu à un dégagement d'ammoniac et conduit à peu près quantitativement aux N-(hydroxyphényl) diphénylcétimines

correspondantes :

$$(C_6H_5)_2C{=}N{-}C_6H_4(OH).$$

La condensation, à température égale, suivie par le dégagement d'ammoniac, est plus rapide qu'avec l'aniline. Le tableau suivant indique les taux atteints à diverses températures, rapportés à une masse 100 théorique :

	70°.	90°.	110°.
Aminophénol ortho...........	17	57	87
» méta...........	12	50	75
» para............	7	13	52
» aniline..........	3	–	–

Cependant, la solubilité dans la diphénylcétimine des hydroxyanilines et des iminophénols formés étant très faible, la cinétique de cette réaction doit différer de celle qui correspond à la condensation, en milieu homogène, des amines simples, ou des aminoalcools (²). La réaction paraît ici d'ordre o et non d'ordre 1.

Les produits obtenus sont des solides jaunes, cristallisables, légèrement solubles dans les solvants organiques polaires, très solubles dans les alcanols bouillants, beaucoup moins à froid, très peu solubles dans l'hexane normal et dans l'éther de pétrole. Ils ont été identifiés par la détermination de la masse moléculaire (microcryoscopie selon Rast), l'analyse élémentaire (semi-micro-combustion pour C et H, semi-micro-Kjeldahl pour N) et hydrolyse quantitative en benzophénone et aminophénol correspondant. Ils fondent respectivement à : 157° (ortho), 173° (méta), 169° (para). Seul, le dérivé para avait déjà été obtenu par Reddelien (³), à partir de la benzophénone. Cet iminophénol se singularise en donnant des combinaisons équimoléculaires solides avec le méthanol, l'éthanol et le *n*-propanol, qui obéissent à la loi des tensions fixes. L'alcool peut donc en être chassé par étuvage. La composition de ces complexes binaires a été déterminée par combustion, dosage d'azote et perte de poids, sur les cristaux obtenus de la solution alcoolique correspondante.

Ces bases sont stables et donnent des chlorhydrates solides jaunes, insolubles dans l'éther, stables également en l'absence d'eau, qui fondent, en se décomposant, respectivement à 181° (ortho), 182° (méta), 201° (para). Cl %, calculé 11,45; trouvé 11,30 (*o*); 11,50 (*m*); 11,63 (*p*).

Ces imines possèdent également le caractère acide du groupement phénolique, ce qui les rend solubles dans les lessives alcalines, sans hydrolyse, en conservant la coloration jaune.

L'hydrogénation en présence de nickel Raney, en solution alcoolique ou éthérée, conduit aisément et quantitativement aux N-(hydroxyphényl) benzhydrylamines correspondantes :

$$(C_6H_5)_2CH{-}NH{-}C_6H_4(OH).$$

Contrairement aux imino-phénols précédents, ces amines sont très oxydables. Leur extrême fragilité, même en atmosphère d'hydrogène ou d'azote, n'a permis d'isoler que le dérivé ortho, sous forme de fines aiguilles blanches. F 145°. Calculé %, C 82,88; H 6,22; N 5,09; M 275,34; trouvé %, C 82,14; H 6,01; N 5,11; M 276 (microcryoscopie).

Les solutions alcooliques, ou éthérées, des trois amines, sont incolores. Par action d'acide chlorhydrique anhydre sur les solutions éthérées, on obtient les chlorhydrates correspondants, solides blancs cristallisables, stables, qui fondent en se décomposant à 149° (*o*), 162° (*m*), 197° (*p*). Cl %, calculé 11,37; trouvé 11,36 (*o*); 11,38 (*m*); 11,35 (*p*); N %, calculé 4,37; trouvé 4,47 (*o*); 4,37 (*m*); 4,38 (*p*).

(*) Séance du 24 février 1958.

(1) R. Cantarel et G. Charles, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 714.

(2) R. Cantarel et G. Charles, *loc. cit.*

(3) Reddelien, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 42, 1909, p. 4782.

(Faculté des Sciences de Poitiers.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques amino-2 thiazols phénylés sur l'azote situé en position* 3. Note de Mlle **Yvonne Garreau**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le bromure de phénylamino-2 phényl-3 méthyl-4 thiazolium réagit avec le brome en donnant le bromure de phénylamino-2 phényl-3 méthyl-4 bromo-5 thiazolium. Le bromure de phénylamino-2 diphényl-3.5 méthyl-4 thiazolium réagit, dans les mêmes conditions, sous la forme imino-thiazoline pour donner le bromure de phénylimino-2 diphényl-3.5 méthyl-4 bromo-5 thiazolinium. Dans les deux cas l'azote 3, quaternaire, rend l'halogène stable ou peu labile.

J'ai décrit précédemment divers dérivés phénylés des amino-2 halogéno-5 thiazols, en vue de déterminer les relations existant entre leur structure et leur réactivité (1). Afin de compléter cette étude, j'ai réalisé la synthèse de deux composés de cette série, caractérisés par la présence d'un groupe phényle sur l'azote situé en position 3 du noyau thiazolique, ce sont : le bromure de phénylamino-2 phényl-3 méthyl-4 bromo-5 thiazolium (I) et le bromure de phénylimino-2 diphényl-3.5 méthyl-4 bromo-5 thiazolinium (II)

CH_3 — C(4) — C(5) — Br ; C_6H_5 — N — S ; (2) C — NHC_6H_5 ; $\bar{B}r$
(I)

CH_3 — C — C(Br)(C_6H_5) ; C_6H_5 — N — S ; C = N — C_6H_5 ; Br
(II)

Pour parvenir au premier d'entre eux, il faut commencer par préparer le

chlorure de phénylamino-2 phényl-3 méthyl-4 thiazolium ($C_{16}H_{15}N_2SCl$), en traitant la monochloracétone par la diphényl-N-N′ thiourée. Les aiguilles obtenues, sont très solubles dans l'eau, les alcools méthylique et éthylique, l'acétone, le chloroforme, insolubles dans l'éther.

Par addition d'iodure de potassium à sa solution aqueuse, précipite l'iodure de phénylamino-2 phényl-3 méthyl-4 thiazolium ($C_{16}H_{15}N_2SI$), en aiguilles incolores, très peu solubles dans l'eau, F 226°.

Par addition d'ammoniaque, la base ($C_{16}H_{15}N_2S$) précipite de la solution du chlorure sous forme de petits cubes groupés, F 142°, elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à 96° bouillant, (recristallisation), soluble à froid dans l'alcool méthylique, l'acétone, le chloroforme, le benzène et l'éther, insoluble dans l'éther de pétrole.

Cette base traitée en solution à 15 % dans l'acide bromhydrique ($d = 1{,}38$) par deux molécules de brome, dissoutes dans ce même acide, laisse déposer des aiguilles orangées, se décomposant sans fondre, insolubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool méthylique froid, l'alcool éthylique chaud, (recristallisation).

C'est un composé d'addition d'une molécule de bromure de phénylamino-2 phényl-3 méthyl-4 bromo-5 thiazolium et de deux atomes de brome, ($C_{16}N_{14}N_2SBr_2 + 2Br$). Après élimination du brome par chauffage à 130°, ou, mieux encore, par traitement par l'amylène, reste le bromure de phénylamino-2 phényl-3 méthyl-4 bromo-5 thiazolium ($C_{16}H_{14}N_2SBr_2$), peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool éthylique bouillant, dans lequel il cristallise en courtes aiguilles (F 198°).

Lorsqu'on chauffe ce composé en solution aqueuse, même après addition d'iodure de potassium, l'atome de brome placé en position 5 est stable, alors que dans le composé non phénylé sur l'azote 3 il est extrêmement labile.

Par ailleurs, pour réaliser la synthèse du bromure de phénylimino-2 diphényl-3.5 méthyl-4 bromo-5 thiazolinium (II) il faut préparer d'abord le bromure de phénylamino-2 diphényl-3.5 méthyl-4 thiazolium, ($C_{22}H_{19}N_2SBr$) par action du phényl-1 bromo-1 propanone sur la diphényl-N-N′-thiourée. Ce composé se présente en aiguilles, F 208°, très solubles dans les alcools méthylique et éthylique, insolubles dans l'eau et les autres solvants usuels. Dissous à chaud dans l'acide bromhydrique ($d = 1{,}38$) et additionné progressivement d'une molécule de brome, il laisse déposer le bromure de phénylimino-2 diphényl-3.5 méthyl-4 bromo-5 thiazolinium, ($C_{22}H_{18}N_2SBr_2$) F 240° env. (décomp.).

Ce corps chauffé à 100°, en solution aqueuse, ne cède que lentement une molécule d'acide bromhydrique, contrairement à son analogue non phénylé sur l'azote situé en position 3.

(1) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, p. 1163-1170.

(*Institut de Biologie Physicochimique*, 13, *rue Pierre-Curie*, *Paris*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effet inhibiteur de sels minéraux oxygénés sur la formation du benzo-3.4 pyrène lors de la combustion du papier à cigarettes.* Note de MM. **Michel Hubert-Habart**, **Bernard Muel**, **René Royer** et **Raymond Latarjet**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

La quantité de benzo-3.4 pyrène formée au cours de la combustion du papier à cigarettes peut être abaissée à moins de 5 % de sa valeur normale par une imprégnation suffisante en NO_2Na. L'inhibition dépend de la charge en sel minéral. Un effet analogue a été observé avec MnO_4K et $Cr_2O_7Na_2$.

Lors de sa combustion, le papier à cigarettes donne, dans certaines conditions, naissance à divers hydrocarbures polycycliques dont certains sont cancérigènes. Parmi ceux-ci, le plus significatif, étant donné son abondance et son activité, est sans doute le benzo-3.4 pyrène, qu'on peut donc étudier comme hydrocarbure de référence. Il a été montré [1], puis confirmé [2], que la formation de cet hydrocarbure est très réduite lors de la combustion de papier imbibé de sulfamate d'ammonium. Nous avons pensé expliquer cette inhibition par l'hypernitrogénation du milieu consécutive à la pyrodécomposition du sel ammonique, et suggéré qu'une hyperoxygénation devrait réaliser un effet analogue [2].

Nous avons retenu, pour ces premières expériences, des sels très oxygénés comme le permanganate de potassium et le bichromate de sodium, dont la décomposition entre 160 et 1400° produit de l'oxygène, et le nitrite de sodium qui libère par chauffage des oxydes d'azote très oxydants. Ces composés étant très solubles dans l'eau, nous avons pu réaliser une imprégnation satisfaisante par simple immersion de papier dans leur solution aqueuse.

Nos expériences ont été effectuées sur 100 g de papier « vergé égyptien » brûlé en atmosphère sous-oxygénée dans l'appareil que nous avons antérieurement décrit [2].

L'imprégnation du papier a été réalisée par immersion pendant 17 h dans des solutions diversement concentrées en ces sels minéraux. Après dessiccation à basse température, nous avons suivi la séquence habituelle d'opérations : combustion, extraction, chromatographies sur alumine, détection et dosage spectroscopiques [2].

Les résultats de ces expériences sont résumés dans le tableau suivant.

Nous avons vérifié : 1° que la surcharge pondérale du papier après dessiccation augmente avec la concentration de la solution d'imprégnation; 2° que l'inhibition ne peut être attribuée à une modification de la température de combustion. En effet, la température maximum atteinte dans la cheminée de notre appareillage se situait entre 800 et 900°, selon le

degré de tassement du papier, aussi bien pour le témoin que pour les papiers traités.

Concentration de la solution d'imprégnation.		Quantité en μg de benzo-3.4 pyrène pour 100 g de papier.
Pas d'imprégnation		100
$Cr_2O_7Na_2$ (1 %)		56
MnO_4K	0,1 %	18
	1 %	14
NO_2Na	0,5 %	88
	2,5	20
	5	8
	10	4

On peut attribuer cette inhibition à la suroxygénation provoquée au sein du papier en combustion par la décomposition des sels minéraux. A l'appui de cette interprétation, rappelons que le papier brûlé en feuilles minces — donc en atmosphère très oxygénée — ne forme pas de benzo-3.4 pyrène (3), alors qu'il en produit des quantités notables par combustion à l'état tassé — donc en anoxie partielle (2),(4). Il est admis (5) qu'en suroxygénation les substances cellulosiques sont totalement dégradées en gaz carbonique et eau, tandis qu'en sous-oxygénation leur pyrodestruction conduit à des molécules hydrocarbonées du type acétylénique, lesquelles serviraient de matière première pour la pyrosynthèse ultérieure d'hydrocarbures polycondensés. L'oxygène libéré par les sels minéraux inhiberait la pyroformation du benzo-3.4 pyrène en rendant plus totale la combustion du papier.

On peut également concevoir que l'oxygène et les résidus très oxygénés interviendraient au cours des enchaînements réactionnels de la pyro-polycondensation en limitant le degré d'annellation des hydrocarbures pyroformés. Nous avons déjà suggéré cette possibilité pour interpréter le rôle des produits azotés issus de la décomposition du sulfamate d'ammonium (2). Ce rôle peut être conçu selon divers mécanismes. L'un d'eux aurait le mérite de s'appliquer également aux résidus de décomposition des sels ammoniques et des sels oxygénés : il tiendrait à la formation de radicaux libres qui limiteraient, en la détournant sur eux-mêmes, l'autocondensation des premiers résidus hydrocarbonés formés par dégradation de la cellulose.

(1) E. T. Alvord et S. Z. Cardon, *Rapport à l'Annual meeting A. A. A. S.*, 1955, et Communication personnelle.

(2) R. Latarjet, J.-L. Cusin, M. Hubert-Habart, B. Muel et R. Royer, *Bull. Assoc. franç. Cancer*, 43, 1956, p. 180.

(3) C. F. Wright et E. L. Wynder, *Proc. Amer. Assoc. Cancer Res.*, 2, 1956, p. 159.

(4) R. L. Cooper, J. A. S. Gilbert et A. J. Lindsey, *Brit. J. Cancer*, 9, 1955, p. 442.

(5) J. Bonnet et S. Neukomm, *Oncologica*, 10, 1957, p. 124.

MINÉRALOGIE. — *Sur la présence de palygorskite dans la région de Taguenout-Hagueret (A. O. F.).* Note de M[lle] **Simonne Caillère** et M. **Serge Rouaix**, transmise par M. Charles Mauguin.

Les auteurs signalent la présence d'une palygorskite très pure fortement alumineuse, dans une série sédimentaire continentale du Crétacé de la région de Taguenout-Hagueret. Ce gisement paraît s'être formé dans des conditions physico-chimiques exceptionnelles, voisines semble-t-il, de celles de certains filons métallifères.

Entre le plateau d'Asselar et la frontière algéro-soudanaise à environ 100 km au Sud-Est du puits de Taguenout-Hagueret, on rencontre sous un recouvrement dunaire une série sédimentaire continentale d'âge crétacé. Cette formation dans laquelle ont été trouvés des restes de Dinausauriens (1) est constituée par des argiles diversement colorées (rouges, vertes ou grises) par des grès à ciment calcaire ou argileux et par des dolomies.

Au milieu d'argiles rouges compactes, légèrement gypseuses, l'un de nous a trouvé une masse lenticulaire de quelques dizaines de mètres carrés de surface, constituée par un minéral papyracé blanc remarquablement homogène. Celui-ci est séparé de la roche encaissante par un produit feuilleté rougeâtre.

On ne rencontre au voisinage de cette lentille aucune formation éruptive ou hydrothermale, et l'on n'observe aucun phénomène tectonique de sorte que le niveau papyracé apparaît, sur le terrain, comme résultant de conditions locales de sédimentation, ou de diagenèse.

L'étude à l'aide des rayons X montre que le constituant de la masse lenticulaire est une palygorskite. La courbe thermique différentielle présente une série de crochets endothermiques; le premier débute vers 100° et montre une inflexion vers 140°, le second se place vers 250°, le troisième, très large, commence vers 400°, et à 550° on observe un petit crochet aigu très caractéristique, enfin trois autres accidents se placent vers 750, 800 et 900°. Elle est tout à fait typique.

Quant à la courbe thermopondérale elle révèle une perte totale de 20 % répartie en trois paliers : 6 % jusqu'à 130°, 5 % entre 150 et 250° et au-delà jusqu'à 1000°, 9 %.

L'analyse chimique effectuée sur le matériel blanc tel quel donne des résultats placés dans la colonne 1. Ceux-ci indiquent qu'il s'agit bien d'un aluminosilicate magnésien hydraté.

Dans la colonne 2, on trouvera la composition de l'argile feuilletée rougeâtre. C'est encore une palygorskite, mais elle est accompagnée par une notable quantité d'impuretés dont la plus importante est l'hydroxyde de fer responsable de la couleur.

	1.	2.
SiO_2	52,0	46,6
Al_2O_3	17,5	21,0
Fe_2O_3	1,6	6,0
CaO	1,4	1,3
MgO	7,0	7,0
H_2O	20,5	17,7
	100,0	99,6

En admettant avec W. F. Bradley [2] que la maille contient 21 oxygènes, on peut calculer pour cette palygorskite la formule structurale suivante :

$$(Si_{7,35}Al_{0,65})(Al_{2,26}Fe^{+++}_{0,15}Mg_{1,48})O_{21}Ca_{0,21}$$

Celle-ci met en évidence un remplacement notable du silicium par l'aluminium et constitue avec le minéral de Permsk (Oural), étudié par A. Fersmann [3], le type dont la couche tétraédrique est la plus alumienuse [4].

D'autre part, outre les données géologiques [1], la valeur du pH de l'échantillon égal à 8,1 et la faible quantité de sels solubles, formés surtout par SO_4Ca, permettent de préciser que le minéral a pris naissance en milieu lacustre, probablement sans communication avec la mer.

En effet, on se trouve à Taguenout-Hagueret en présence d'un gisement relativement important qui renferme des échantillons remarquablement purs. Afin d'expliquer les caractères assez exceptionnels de ce gîte, nous considérerons un certain nombre de palygorskites, formées dans diverses conditions. Nous rappellerons qu'on les rencontre dans des dépôts sédimentaires et dans des gîtes hydrothermaux où le minéral en général plus pur ne représente que de rares accidents.

Dans le tableau ci-dessous nous avons rassemblé les formules structurales des échantillons établies en considérant que le calcium mis en évidence dans l'analyse constitue seul les ions échangeables. Ainsi, bien que théoriques, les valeurs de la capacité d'échange reflètent l'influence relative du calcium présent dans le milieu de formation.

Les minéraux sont groupés par types de gisements et dans chacun d'eux par valeur décroissante de la capacité d'échange.

Provenance.	Type de gisement.	Formules structurales.
Thiès [6] Pallo	Sédimentaire	$(Si_{7,75}Al_{0,25})(Al_{1,77}Fe^{+++}_{0,76}Mg_{1,46})O_{21}Ca_{[illegible]}$
Thiès [6] Lam Lam	Sédimentaire	$(Si_{7,46}Al_{0,54})(Al_{1,48}Fe^{+++}_{0,56}Mg_{1,75})O_{21}Ca_{0,43}$
Taodeni [7]	Sédimentaire	$(Si_{7,84}Al_{0,16})(Al_{2,11}Fe^{+++}_{0,23}Mg_{1,16})O_{21}Ca_{0,43}$
Attapulgus [illegible]	Sédimentaire	$(Si_{7,83}Al_{0,17})(Al_{1,36}Ti_{0,07}Fe^{+++}_{0,37}Fe^{+++}_{0,03}Mg_{1,98})O_{21}Ca_{[illegible]}$
Taguenout		$(Si_{7,35}Al_{0,65})(Al_{2,26}Fe^{+++}_{0,15}Mg_{1,48})O_{21}Ca_{0,21}$
Meysonial-en-Mercœur	Hydrothermal	$(Si_{7,67}Al_{0,38})(Al_{2,18}Fe^{+++}_{0,06}Mg_{1,67})O_{21}Ca_{0,16}$
Can Pey [9]	Hydrothermal	$(Si_{7,66}Al_{0,34})(Al_{2,46}Fe^{++}_{0,04}Mg_{1,23})O_{21}Ca_{0,03}$

La place de la palygorskite de Taguenout-Hagueret dans le tableau est tout à fait significative, la quantité de calcium échangeable situant l'échantillon à la limite entre les gîtes sédimentaires et hydrothermaux.

L'importance du gisement est exliquée par son caractère sédimentaire, tandis que la qualité exceptionnelle du minéral est due aux propriétés physicochimiques du milieu de dépôt.

(1) R. Karpoff, R. Lavocat et S. Rouaix, *C. R. Séances Soc. Géol. Fr.*, n° 2, 1954, p. 11-14.

(2) W. F. Bradley, *Amer. Min.*, 25, 1940, p. 405-418.

(3) A. Fersmann, *Mém. Acad. Sc.*, 8e série, 32, 1913, p. 323-365.

(4) S. Caillère et S. Hénin, Brindley, 1re éd., Londres, 1951; Mineralogical Soc., 2e éd. (sous presse).

(5) G. Millot, *Thèse* (*Géol. App. et prospect. Min.*, 2, fasc. 2, 3, 4, 1949, p. 352).

(6) L. Capdecomme et G. Kulbicki, *Bull. Soc. franç. Min.*, 77, 1954, p. 500-518.

(7) S. Caillère, *C. R. 72e Congr. Soc. Sav.*, 1939, p. 147-150.

(8) P. F. Kerr, *Amer. Min.*, 22, 1937, p. 534.

(9) G. Friedel, *Bull. Soc. franç. Min.*, 30, 1907, p. 80-83.

GÉOLOGIE. — *Les relations de l'Arkose de Cosne avec les Grès rouges sidérolithiques (feuille de Moulins, Allier).* Note de M. **Marc Deschamps**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La série de Cosne est étroitement associée aux grès rouges sidérolithiques auxquels elle est superposée. Leurs faciès pétrographiques sont différents. Seules les argiles qui les constituent sont identiques et semblent provenir du déblayage des paléosols kaoliniques permocarbonifères et triasiques.

Aux environs de Tortezais (Allier), dans la contrée très rubéfiée des Balangers, j'ai relevé un contact intéressant entre l'arkose et le véritable grès sidérolithique, tel qu'il abonde sur la feuille de Montluçon, à l'Ouest de la vallée du Cher entre Aude et La Chapelaude. La partie supérieure de la formation est constituée par 3 m de grès rouges, sans feldspaths, à quartz anguleux de toutes dimensions, auxquels s'ajoutent des zircons, rutiles et tourmalines, seuls minéraux lourds ayant résisté à l'altération pédologique. C'est une ancienne cuirasse ferrugineuse qui s'est appauvrie en alumine (6 à 10 %), mais enrichie en silice (81 %). On y observe à Hérisson, plus à l'Ouest, de véritables nodules de limonite. Au-dessous de cette croûte apparaît le contact de l'arkose et du grès rouge concrétionné qui se fait par une bande rubanée de silice colloïde jaune clair, d'argile sableuse grise, microlenticulaire et de kaolin. Au-dessus de cet enrubannement on distingue une arkose à minéraux, opalifère, chargée de produits granitiques et métamorphiques, et, au-dessous, un grès rouge à structure oolithique, tous les deux ayant été soumis à une silicification pédologique.

1. *L'arkose à minéraux.* — C'est une roche gris vert, affectée par le phénomène sidérolithique. Son ciment, de nature silico-ferrugineuse et argileuse, évolue par endroits vers une structure microstratifiée, ou bien donne des mélanges argileux, tels que illites, kaolinite, hydromicas, souvent accompagnés de minéraux titanifères et formant un enduit autour des éléments détritiques. Ceux-ci sont nourris secondairement dans le complexe argilo-siliceux où ils sont quelquefois mis en contact direct, sans qu'il y ait interposition du ciment. Celui-ci, jaunâtre, est fait de silice hydratée colloïdale ou amorphe, avec des cristaux de quartz brisés et en désordre, preuve de l'existence d'un climat tropical à saison sèche de durée plus ou moins longue; il devient calcédonieux et donne au microscope de beaux sphérolithes à croix noire, ou renferme de nombreuses concrétions pigmentées ou franchement hyalines qui s'individualisent en globules, souvent entourés d'un liséré d'hydrates ferriques. L'opale est envahie par de nombreuses taches d'oxydes de fer recristallisés, ou bien par un mélange variable de particules très réfringentes. De grandes plages isotropes de néoformation passent sur leur pourtour à des argiles micacées qui sont alors orientées parallèlement au bord du minéral. Elle est parcourue par des bandes foncées d'hydrates ferriques disposées en hyperboles conjuguées. Sur son bord elle montre le produit de l'altération d'un sphène aggloméré au cours du concrétionnement. Le matériel détritique est issu des granulites de Louroux-Bourbonnais, de granites à biotite, de roches métamorphiques et amphibolitiques affleurant plus à l'Ouest :

a. Les minéraux largement représentés dans les roches mères granitiques, granulitiques et pegmatitiques, sont des quartz de granite mal calibrés auxquels sont associés : apatite, pennine, tourmaline bleue, zircon, poussières microcristallines indéterminables. Ils sont souvent corrodés et perforés, preuve d'une sédimentation en climat tropical humide de faible durée. Leurs figures de corrosion se remplissent d'opale, de paillettes de kaolinite rappelant la leverriérite. Une telle observation avait été faite par J. de Lapparent dans les formations latéritiques de l'A. O. F. Ils sont souvent disloqués et réunis par un ciment ferrugineux. Ils forment avec l'orthose des groupements du type micropegmatitique. Les biotites sont tantôt fraîches, tantôt pourvues de produits ferrotitanés groupés en petits cristaux aciculaires de rutile; certaines sont dépigmentées ou chloritisées (variété ripidolite). Le zircon donne des auréoles pléochroïques intenses comme dans la roche primitive. La plupart des feldspaths sont bien conservés : orthoses mâclées, microcline, albite, oligoclase. Leurs clivages sont remplis par de l'oligiste résultat d'une déshydratation de la limonite au cours d'une évaporation pendant une période sèche. J'ai observé également des minéraux plus rares comme l'astrophyllite, la scheelite et l'eudialite, probablement issus de granulites, pegmatites et syénites.

Les minéraux lourds en grains isolés appartiennent au sphène, grenat, rutile, chacun d'eux, souvent masqué par des oxydes.

b. Les minéraux *d'origine métamorphique* doivent être issus des amphibolites de la vallée du Cher enclavées dans les gneiss et les granites de Montluçon. Il faut citer une amphibole du type trémolite, des quartz de gneiss à inclusions aciculaires de sillimanite, de quartzites et de micaschistes, ainsi que des associations de quartz et de grenat.

c. Les *minéraux secondaires* sont nombreux, disséminés, dans le ciment : pennine, séricite, zoïsite, phyllites sodiques, grenat séricité, plagioclases calcitisés, orthoses damouritisées, clinochlore, chrysotile, serpentine. Seul le complexe illite et kaolinite, cité plus haut, riche en eau et en soude, proviendrait d'un lessivage de la leverriérite du Stéphanien de Commentry et de Bézenet-Montvicq.

2° *Le grès rouge oolithique.* — Sous les arkoses à minéraux un changement brusque de faciès lithologique se manifeste avec l'apparition des oolithes ferrugineuses formées autour d'esquilles de quartz et de silex. Ces oolithes silico-ferrugineuses de 90 à 800 μ, à nucléus anguleux de quartz ou de fer oligiste opaque ou amorphe, sont entourés d'une enveloppe fine de 25 μ, avec des liserés de goethite non concentriques et souvent impressionnés par des quartz très fins qui pénètrent dans le cortex. Lorsque l'oolithe est parfaite, elle est sphérique et donne un effet de croix noire en lumière polarisée.

La matière interticielle réunissant les concrétions est plus claire et son état cristallin variable. L'opale confère au ciment une anisotropie partielle. Ailleurs il contient des groupements de fibres biréfringentes d'hydrates ferriques, tantôt courtes et minces, tantôt longues devenant plus épaisses aux extrémités. Un filonnet d'opale sert de frontière entre ces deux zones. Un pigment abondant développe une poussière noire de grains de 3 à 4 μ, les plus fins étant invisibles. Des nodules rouges de 5 mm maximum cohabitent avec les oolithes; c'est un cas d'oolithisation en milieu détritique immobile au cours d'une période de calme tectonique.

Conclusions. — On observe donc une circulation importante du mélange silice-fer et d'argiles kaoliniques caractérisant un climat tropical humide, et de la silice proprement dite caractérisant un climat tropical sec [1] dans les dépôts continentaux éocènes du Nord du Massif Central. La concentration du fer sidérolithique s'est faite par migration *per descensum* d'une phase résiduelle au cours d'un lessivage des alluvions supérieures par les eaux acides qui ont entraîné l'oxyde de fer. On peut la suivre partout à la base de la série de Cosne et des formations sableuses et kaoliniques, comme l'a observé H. Schoeller dans le Sud du Plateau Central [2]. D'ailleurs, de ce qui était du Sidérolithique sableux, il ne reste que des rognons de limonite constituant sa base; j'ai retrouvé ceux-ci dans la carrière des

Tourneaux (forêt de Dreuille) disposés au-dessus de l'arkose à orthoses blanches.

J'ai déjà signalé les rapports étroits entre les calcaires concrétionnés du Berry et les grès rutilants sidérolithiques ([3]) de Montluçon, de Villefranche-d'Allier, du Lembron au Sud d'Issoire (feuille de Brioude). Ici, c'est un Sannoisien tout à fait identique à celui du Bourbonnais; vers le sommet il passe à du Calcaire de Brie comparable aux calcaires du Berry (mIIIa).

Le grès rouge à structure oolithique résulte d'une évolution pédologique en climat tropical humide, en raison de l'importante précipitation des hydrates ferriques après une phase rhexistasique ([4]). Le rutile abondant dans cette roche a peut-être aussi une signification climatique, comme le pense J. de Lapparent à propos des phénomènes de bauxitisation.

([1]) A. Birot, *Utilisation des « formations corrélatives ». Les méthodes de la morphologie*, Presses Universitaires, 1955.

([2]) *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 63, n° 206.

([3]) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 637.

([4]) H. Erhart, *La genèse des sols en tant que phénomènes géologiques* (Coll. *Évolution des sciences*), Masson, Paris, 1956.

(*Laboratoire de Sédimentologie de la Faculté des Sciences de Paris.*)

MÉTALLOGÉNIE. — *Facteurs climatologiques et de milieu dans la genèse des minéralisations de la Nyanga (A. E. F.).* Note de M. **Pierre Nicolini**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans la partie méridionale de l'A. E. F., un examen détaillé des facteurs climatiques et de milieu qui ont présidé au dépôt des sédiments montre que la présence de minéralisations, en particulier de minéralisation en cuivre, est liée à un climat chaud et à un milieu marin.

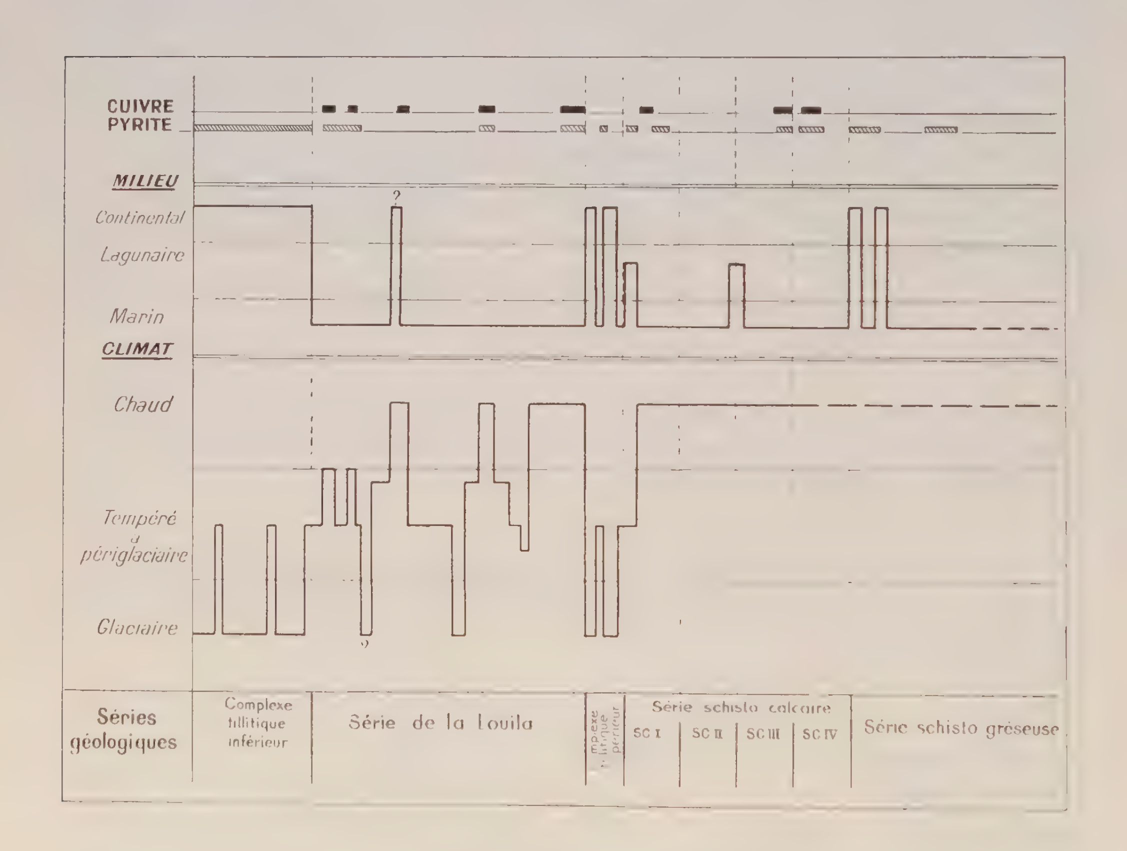
Entre la chaîne actuelle du Mayombe et le socle cristallin du Chaillu, se sont déposées un certain nombre d'assises d'âge précambrien. Ces assises ont été plissées au Sud-Ouest par l'orogenèse mayombienne et forment actuellement un vaste synclinorium dissymétrique, dit « Synclinal de la Nyanga ».

Les dépôts supérieurs du Synclinal de la Nyanga, groupés sous le nom de « Système du Congo Occidental », et dont l'épaisseur atteint 3 000 m, paraissent s'être sédimentés dans des conditions climatiques et de milieu extrêmement variées : glaciaires, périglaciaires, chaudes, et en milieu marin avec de nombreux épisodes lagunaires et continentaux. Une minéralisation en pyrite et sulfures de cuivre, de plomb et de zinc, d'ailleurs très pauvre, mais présentant parfois une continuité remarquable le long

de certains horizons, apparaît en diverses régions du Synclinal de la Nyanga.

Nous nous proposons dans cette Note, de montrer les relations qui existent entre les phases de minéralisation et les conditions climatiques ou de milieu qui ont dû régner au moment du dépôt des sédiments. Il ne sera pas question ici des facteurs climatiques pouvant actuellement, ou ayant pu au cours de l'histoire géologique d'un gisement, provoquer une remise en mouvement des solutions minéralisées ou oxyder la partie supérieure des minéralisations.

Le graphique ci-dessous montre les relations existant entre la présence de minéralisations et le milieu de sédimentation.



1. Les minéraux cuprifères se localisent dans des horizons déterminés et n'existent pas, ou n'existent que sous forme de traces insignifiantes, en dehors de ces horizons. Ces horizons minéralisés correspondent, d'une part à un dépôt en milieu marin et, d'autre part, à des conditions climatiques chaudes ou au moins tempérées (horizons à stromatolithes, horizons construits, etc.). Cependant la minéralisation n'est pas présente *chaque fois* que ces conditions sont réunies. Les dépôts considérés comme gla-

ciaires (tillites) et périglaciaires (schistes tillitiques, niveaux varvés, etc.) sont exempts de cuivre.

La pyrite se montre au contraire ubiquiste, que ce soit au point de vue milieu de dépôt ou au point de vue climatique. Elle apparaît à la fois dans les formations marines, lagunaires et continentales, et dans les formations glaciaires, périglaciaires ou déposées dans des conditions plus chaudes.

On connaît d'ailleurs, dans les dépôts actuels, des sulfures de fer dans les différents milieux et sous des climats également différents : Mer Baltique, Sibérie, zones intertropicales.

2. Il semble, à première vue, difficile de considérer comme hydrothermale, une minéralisation liée d'une manière si étroite aux conditions de dépôt des sédiments. Une origine syngénétique ou hydatogène (1) paraît plus vraisemblable, on peut supposer que les organismes générateurs de sulfures, probablement des bactéries, ne trouvent leurs conditions optima de développement que lorsque le facteur milieu et le facteur climat sont favorables. D'autre part, la solubilité des sels métalliques varie selon les conditions climatiques.

En résumé, on peut admettre que *les gisements métalliques syngénétiques se forment lorsque les conditions climatologiques sont telles que les caractères biologiques et physico-chimiques du milieu présentent des conditions optima.*

3. On peut se demander si ces facteurs ne pourraient être invoqués à propos d'autres provinces métallogéniques, notamment la province cuprifère de Vohibory à Madagascar.

D'autre part, il doit être possible d'utiliser de tels critères dans les discussions sur l'origine de certains gisements dont la genèse reste encore controversée.

Il ne faut cependant pas perdre de vue que certaines minéralisations épigénétiques ont pu se superposer à des minéralisations syngénétiques, comme on l'avance pour des gisements de plus en plus nombreux. Dans tous les cas, en effet, où des rapports s'établissent entre une minéralisation et les conditions écologiques du sédiment encaissant, si l'on veut faire intervenir des facteurs épigénétiques, il faut admettre que ces facteurs peuvent également avoir été influencés par le climat et le milieu, ce qui limite les processus possibles.

(1) Hydatogène : toute modification épigénétique de solutions aqueuses d'origine non magmatique, dont les produits dissous ont été empruntés à des roches et sont redéposés après un transport plus ou moins long.

(*Direction des Mines et de la Géologie à Brazzaville, A. E. F.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Variétés naines de* Trilophodon pentelicus *dans le Néogène de l'Espagne*. Note (*) de MM. **Frédéric-Marie Bergounioux** et **Fernand Crouzel**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les formes naines se rattachant à *Trilophodon* (*Chœrolophodon*) *pentelicus* Gaudry, dans des gisements néogènes espagnols, donnent lieu à la création de deux nouvelles variétés : *minor* et *minimus* strictement localisées dans la péninsule ibérique.

Deux molaires de petite taille, en provenance de gisements néogènes de l'Espagne, ont retenu notre attention. Elles se rapportent l'une et l'autre à l'espèce *Trilophodon* (*Chœrolophodon*) *pentelicus* Gaudry (1856). Cette forme est connue par des crânes de jeunes individus, portant des molaires de lait et parfois la première molaire intermédiaire (et aussi par une M^2 et une M_3). Ces dents sont composées de nombreux conules et conelets disposés en désordre (chœrolophodontie); des cannelures verticales le long des tubercules forment sur la surface d'abrasion des replis ptycoïdes : une anancoïdie occasionnelle peut être parfois observée. Une crête récurrente prend une importance exceptionnelle, à l'avant; le talon est toujours crénelé; le sulcus longitudinal est incomplet et souvent absent. Les incisives supérieures, de section ovale et large, sont recourbées vers le haut et vers l'extérieur.

1. *La variété* minor. — Le gisement de Concud est situé dans le barranco de las Cavaleras, à 5 km au Nord-Est de Teruel. Il a été attribué au Pikermien (Pontien supérieur) avec une faune à affinités orientales.

La dent est une D^4 supérieure; elle ne présente pas le rétrécissement de D^3 au niveau de la première colline; elle est presque rectangulaire avec son maximum de largeur à l'arrière. Sa longueur est de 52 mm alors que la même dent chez *Trilophodon pentelicus* mesure en moyenne 69 mm de long et n'a jamais moins de 62 mm.

Par l'ensemble de ses caractères, cette dent se rapproche de l'espèce-type. Mais ses dimensions réduites obligent à la placer dans une nouvelle variété : *minor*. (*Collection* Crusafont-de Villalta à Barcelone).

2. *La variété* minimus. — Le bassin tertiaire de Grenade, grossièrement allongé du Sud-Ouest au Nord-Est, est compris entre les localités de Loja, d'Alhama, de Granada et d'Alfacar. L'Helvétien marin occupe la presque totalité de la dépression; au-dessus de ces couches, s'étagent en discordance des conglomérats marins et saumâtres, des marnes ligniteuses ou gypseuses (fossilifères à Alfacar), des marnes sableuses continentales et les calcaires lacustres d'Alhama.

L'âge de ces couches est encore mal précisé et fait l'objet des recherches du R. P. Aguirre. Sur son conseil, nous avons placé provisoirement dans

le complexe Pikermien-Pliocène inférieur les dépôts d'Alfacar dans lesquels ont été trouvés des fossiles en cours de détermination. On y a cependant reconnu : *Testudo* sp., *Rhinoceros* sp., *Hipparion* sp., *Deinotherium* sp. de petite taille, *Anancus arvernensis*, var. *brevirostris*, *Pentalophodon sivalensis* et une petite forme se rapportant à *Trilophodon pentelicus*.

Cette dernière espèce est représentée par une M^2 supérieure d'un individu adulte dont les dimensions sont très réduites : elle n'a que 91 mm de longueur. Elle est très large (55 mm). Elle compte 32 à 34 aristogènes groupés en quatre collines et à l'intérieur des vallées qu'ils encombrent. Le talon est bien dégagé. La plupart des tubercules sont cannelés dans le sens vertical et donnent des figures d'usure plissotées (replis ptycoïdes). Le sulcus médian est à peine esquissé sur les premières collines. Les racines sont nombreuses, longues, divergentes et anastomosées.

Il est évident que cette dent adulte se rattache à *Trilophodon pentelicus* par l'ensemble de ses caractères. Mais ses dimensions sont très faibles, puisqu'elles se situent à mi-chemin entre *Phiomia* et *Trilophodon olisiponensis* et ne dépasseraient pas la moitié de celles d'une dent similaire de l'espèce-type. Si l'on ne possède pas, en effet, tous les éléments de la denture de *Tr. pentelicus*, on sait que la taille de cette espèce l'emportait sensiblement sur celle de *Tr. angustidens*.

Dans ces conditions, on doit considérer qu'il s'agit d'un représentant d'une variété naine : *minimus*. (Muséum d'Histoire Naturelle de Madrid.)

Conclusion. — La présence en Espagne de formes pikermiennes présentant des affinités orientales ne saurait étonner. M. Crusafont et ses collaborateurs ont, en effet, démontré que, durant la dernière partie du Pontien, la région du Vallés-Pénédés, isolée durant le Vallésien (Pontien inférieur), avait été en communication avec le Roussillon et toute la partie Nord de la bordure méditerranéenne; les échanges fauniques y étaient rendus possibles [1]. Une migration de Mastodontes ne peut que corroborer cette manière de voir.

Il est plus difficile de rendre compte du nanisme que représentaient ces formes pikermiennes. On sait qu'au Quaternaire, les îles méditerranéennes et l'Italie péninsulaire ont été peuplées par des Éléphants nains [2]. On ne peut donc invoquer l'insularité pour expliquer cette anomalie de taille. Peut-être faut-il voir le résultat de facteurs internes : arrivé au terme de ses migrations européennes, le phylum *Tr. pentelicus* avait épuisé ses potentialités évolutives; de plus, son isolement géographique ne permettait plus des croisements avec des animaux plus vigoureux. Il n'est pas impossible aussi de penser que, dans ces régions nouvellement peuplées, les conditions de biotopie étaient très différentes de celles du lieu d'origine du groupe (climat, flore sylvestre et herbacée). L'espèce, représentée par de petites hardes vite isolées, ne pouvait que végéter, avant de disparaître

assez rapidement. C'est l'impression que donnent ces quelques ossements qu'on ne retrouve plus au Pliocène moyen et au-delà de la zone côtière (ou sub-côtière) méditerranéenne de la péninsule ibérique.

(*) Séance du 10 février 1958.

(1) M. Crusafont, *XIXe Congrès Int. Alger*, fasc. 13, 1954, p. 119-126.

(2) P. Leonardi, *Estudios geologicos*, (IX), 18, p. 257-284, Madrid, 1953.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Recherches sur la présence des enzymes des uréïdes glyoxyliques chez les Algues marines.* Note de M. **Serge Villeret**, présentée par M. Raoul Combes.

La présence des enzymes des uréïdes glyoxyliques a été reconnue chez les Algues marines testées. L'activité enzymatique, variable d'une espèce à l'autre et sans rapport avec la position systématique, est en général, moins prononcée que chez les Algues d'eau douce.

Dans une Note antérieure (1), nous avons fait connaître la présence des enzymes des uréides glyoxyliques chez de nombreuses espèces d'Algues d'eau douce. Étendant nos investigations aux Algues marines les plus communes sur la côte Nord bretonne, nous avons recherché ces mêmes enzymes, allantoïnase et allantoïcase, chez une cinquantaine d'espèces appartenant aux différentes classes des Algues : Chlorophycées (7 espèces), Phæophycées (15 espèces), Rhodophycées (29 espèces).

La technique utilisée pour la mise en évidence ou le dosage des enzymes est maintenant classique (1), (2), (3). Dans le cas présent, les Algues recueillies en place sont immédiatement rapportées au laboratoire, lavées très rapidement à l'eau déminéralisée. Ce lavage ne semble pas préjudiciable à la majorité des espèces. Seules, quelques Algues rouges ont abandonné une partie de leurs pigments au moment de l'essorage. Elles ont été rejetées puisque, manifestement, on pouvait craindre une certaine désorganisation cellulaire. Les autres, séchées sous vide et sur Cl_2Ca, sont pulvérisées et mises en expérience selon les conditions habituelles. Des recherches préliminaires avaient montré que l'optimum d'activité enzymatique se trouvait réalisé à pH 7,3, comme dans le cas des autres végétaux. L'activité allantoïnolytique (allantoïnase) a été seule dosée. Habituellement, les résultats des mesures sont exprimés en milligrammes d'allantoïne transformés par 10 g de poids sec du végétal. Or, la plupart des Algues marines présentent une importante quantité de matériel glucidique qui fait baisser la teneur en azote par rapport au poids sec. Eu égard à la nature protéique des enzymes, nous préférons rapporter l'activité allantoïnolytique à 1 g d'azote total du matériel étudié (minéralisation avec

catalyseur au sélénium et microkjeldahl). Nous l'exprimerons en milligrammes d'allantoïne transformés par gramme d'azote total (= mg allantoïne/g N total), toujours dans les mêmes conditions expérimentales, soit 10 g de poids sec du végétal dans 1 l d'une solution du substrat à 1 °/₀₀. Pour comparaison, nous avons repris nos chiffres relatifs aux Algues d'eau douce pour les exprimer sur la même base.

Résultats. — La présence de l'allantoïnase a été reconnue dans 90 % du nombre des espèces éprouvées.

La recherche a été négative chez *Griffithsia corallinoides* (L.) Batters, *Falkenbergia rufolanosa* (Harvey) Schmitz, *Halopteris ficilina* (Gratel.) Kütz., *Desmarestia ligulata* (Light.) Lam., *Halidrys siliquosa* (L.) Lyngb. Mais ces espèces n'ont été éprouvées que deux fois dans l'année. Or, les autres espèces présentent une activité enzymatique variable avec le développement de la plante. Ainsi *Laurencia pinnatifida* (Huds.) Lam., *L. obtusa* (Huds.) Lam., ont une activité nulle en mars, et au contraire, notable de décembre à février. *Fucus serratus* L., à l'état de plantule en décembre, a une activité égale à 32 mg allantoïne/g N, activité qui passe progressivement à 80 mg allantoïne/g N en mai, à l'état adulte. *Ulva lactuca* L. offre une même augmentation de l'activité enzymatique de décembre à mai. On peut supposer alors que l'activité nulle des premières espèces citées est provisoire. En règle générale, l'activité moyenne se situe entre 5 et 15 mg allantoïne/g N total.

Seules, quelques espèces comme *Cladophora rupestris* (L.) Kütz., *Enteromorpha intestinalis* (L.) Link, *Cystoclonium purpureum* (Huds.) Batt., *Gastroclonium ovatum* (Huds.) Papenf., *Ceramium rubrum* (Huds.) C. Ag., manifestent une activité atteignant 60 à 130 mg allantoïne/g N total.

Pour comparaison chez les Algues d'eau douce, nous avons trouvé, avec *Staurastrum inflexum* Ralfs (Desmidiées), *Zygnema circumcarinatum* Czurda (Conjuguées) et *Pleurochloris magma* Petersen (Hétérokontées), des activités allantoïnolytiques exceptionnelles, comprises entre 400 et 500 mg allantoïne/g N total. L'activité moyenne se situe entre 50 et 100 mg allantoïne/g N total, pour les autres Algues d'eau douce.

L'activité allantoïcolytique (allantoïcase) est beaucoup moins répandue et moins sensible. Elle est nette cependant chez *Cladophora rupestris*, *Ulva lactuca*, *Enteromorpha pl. sp.*, *Rhodocorton purpureum* (Light.) Rosenv., plus faible chez *Gastroclonium ovatum*, *Codium bursa*, *Fucus serratus*, *Desmarestia ligulata*. Ailleurs, elle est nulle.

En conclusion, comme chez les Algues d'eau douce, nous retrouvons chez les Algues marines la même variété dans la répartition des activités enzymatiques qui se manifestent à des degrés divers et sans rapport avec la position systématique. Dans l'ensemble, cependant, l'activité allantoïnolytique (la seule mesurable) est beaucoup plus faible chez les Algues

marines que chez les Algues dulcaquicoles. Seules, les quelques Chlorophycées marines éprouvées : *Ulva*, *Enteromorpha*, *Cladophora* et *Codium* manifestent une activité comparable à celle des Chlorophycées d'eau douce. Ceci pourrait s'expliquer, semble-t-il, par la localisation de la plupart des échantillons récoltés au voisinage des points d'eau douce, plus ou moins eutrophisée.

(1) S. Villeret, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 90.

(2) A. Brunel, *Traité pratique de Chimie végétale*, 3, p. 522 et 621, G. Frère, Tourcoing.

(3) Brunel-Capelle, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 2224.

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur un pigment flavonique extrait des graines de* Phœlipæa ramosa *L.* Note (*) de MM. **Camille Izard** et **Jean Masquelier**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Au cours de recherches sur l'Orobanche parasite du Tabac (*Phœlipæa ramosa* L.), nous avons remarqué la présence, dans les graines de cette plante, d'une substance jaune présentant la plupart des réactions propres aux dérivés flavoniques. L'isolement et l'étude des propriétés physicochimiques de ce pigment font l'objet de la présente Note.

L'extraction s'opère en épuisant les graines de *Phœlipæa ramosa* par le méthanol maintenu à la température de + 4° C. La solution obtenue, concentrée sous pression réduite et refroidie, laisse déposer un précipité jaune citron qu'on récupère par centrifugation. On purifie la substance en la dissolvant dans le méthanol chaud et en lui faisant subir des précipitations successives à basse température. Finalement, le pigment se présente sous l'aspect d'aiguilles microcristallines jaune pâle, solubles à chaud dans le méthanol, l'éthanol et les alcools en général, solubles dans l'acétone, très peu solubles dans l'eau même à la température de l'ébullition, solubles dans les alcalis.

Point de fusion : 275° C (corr.).

Étude chromatographique. — Une solution alcoolique du pigment est soumise à la chromatographie ascendante sur papier Whatman n° 1. Utilisant comme témoin le rutoside, nous avons obtenu les résultats suivants dans les différents solvants mis en œuvre :

Solvant.	R_f du rutoside.	R_f du pigment.
Eau bidistillée	0,20	0,00
Isopropanol : eau 60/40 v/v	0,79	0,68-0,70
Acide acétique : eau 15/85 v/v	0,44	0,00
Butanol : acide acétique : eau 4/1/5 v/v	0,54	0,79
Phénol : eau 73/27 en poids	0,42	0,94-0,97

Aucune des valeurs citées ne se rapporte à l'un des nombreux dérivés flavoniques actuellement décrits dans la littérature. Toutefois, l'absence de migration dans l'eau bidistillée ainsi que dans l'acide acétique dilué (15/85 v/v) laisse supposer que le pigment ne possède pas de copule glucidique. Nous avons vérifié que l'hydrolyse acide n'entraînait aucune modification dans le comportement chromatographique de cette substance. Il ne s'agit donc pas d'un hétéroside.

Étude spectrophotométrique. — En solution dans l'éthanol (10 mg/l), le pigment présente, dans l'ultraviolet, deux bandes d'absorption, à 2 710 et 3 580 Å (*fig.* 1, trait plein). L'addition de chlorure d'aluminium déforme légèrement la courbe et produit un effet bathochrome assez net (*fig.* 1, trait pointillé).

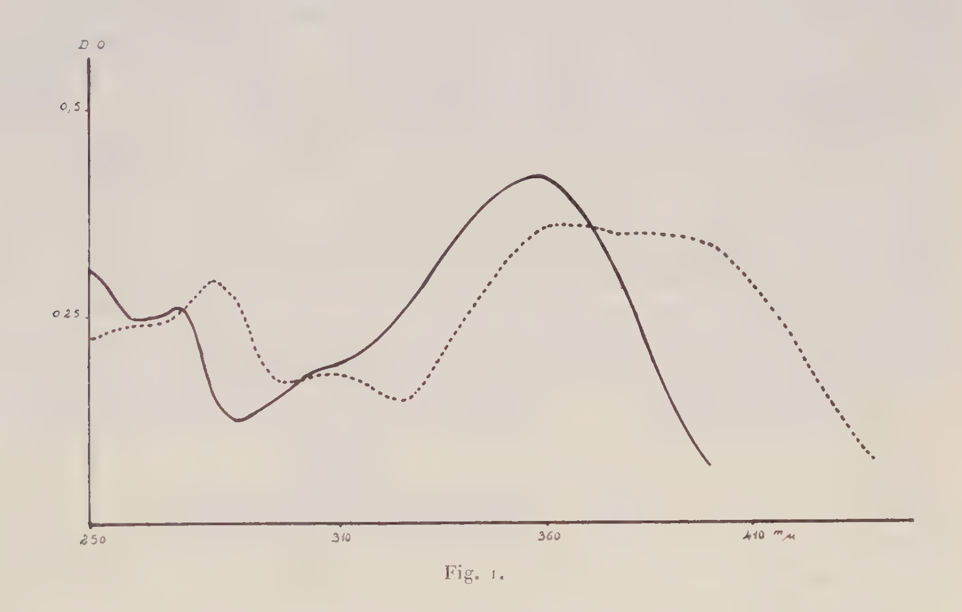


Fig. 1.

La substance présente une remarquable stabilité en milieu alcalin. En solution dans CO_3Na_2 à 1 ‰, la courbe d'absorption prend l'allure indiquée sur la figure 2 (trait plein). Après 18 h de contact, le spectre ne subit pratiquement aucune modification (*fig.* 2, trait pointillé).

Ici encore, les données obtenues ne correspondent à aucun pigment flavonique actuellement connu.

Étude de l'anthocyanidol obtenu par réduction. — En traitant une solution alcoolique du pigment par l'hydrogène naissant (action du magnésium en milieu chlorhydrique) on voit apparaître une coloration rose mauve, due à la formation d'un dérivé oxonium du type anthocyanidol. Nous avons effectué l'étude chromatographique et spectrophotométrique de ce colorant, sans parvenir à l'identifier à quelque anthocyanidol connu.

La chromatographie, pratiquée dans les conditions recommandées par Bate-Smith [1], donne les résultats suivants :

Solvant.	R_f.
Acide chlorhydrique 2 N	0,03
Butanol : acide acétique : eau 4/1/5 v./v.	0,92
Solvant Forestal [1]	0,93

Le spectre d'absorption en lumière visible montre un maximum à 5 150 Å.

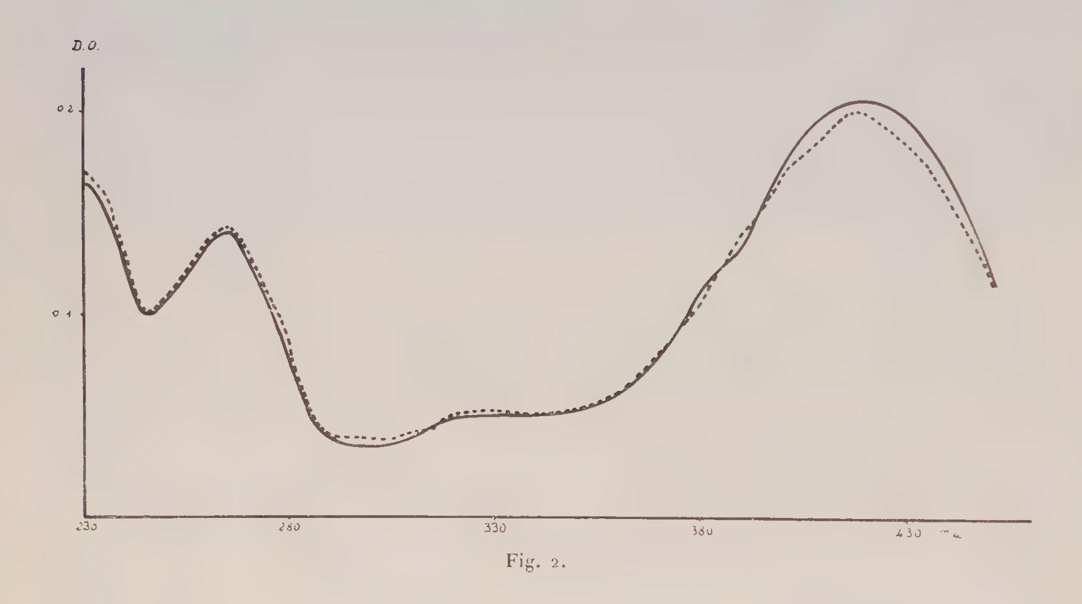


Fig. 2.

Conclusion. — Les graines de *Phœlipæa ramosa* renferment un pigment flavonique de nature inconnue, pour lequel nous proposons le nom de « *Phœlipéone* ».

Le comportement chromatographique et spectrophotométrique de cette substance et de son produit de réduction ne nous a pas jusqu'à présent, permis de l'identifier à un pigment déjà décrit. Dépourvue de copule glucidique, la Phœlipéone jouit d'une grande stabilité en milieu alcalin et se transforme par hydrogénation en un dérivé oxonium lui aussi très stable.

(*) Séance du 24 février 1958.

[1] E. C. Bate-Smith, *Bioch. J.*, 58, n° 1, 1954, p. 122-125.

(*Institut Expérimental des Tabacs de Bergerac, Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux.*)

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur une maladie du Cresson, nouvelle en France.* Note de M. **Pierre Bondoux**, présentée par M. Philibert Guinier.

Nous avons été récemment alertés au sujet d'une maladie apparue dans les cressonnières à Saint-Hilaire (Seine-et-Oise), dans la région d'Étampes. Un cas vient également de nous être signalé à Pierre-la-Treiche (Meurthe-et-Moselle). Les symptômes maladifs présentés par les plantes atteintes ne correspondaient pas à ceux des affections du Cresson habituellement rencontrées en France. Nous avons pu identifier la maladie : il s'agit du « Crook root disease » des auteurs anglais; les symptômes correspondent à ceux décrits par D. M. Spencer et H. H. Glasscook [1]. En outre, nous avons trouvé dans les racines malades les balles de spores caractéristiques de l'agent pathogène.

Symptômes de la maladie. — La maladie commence à se manifester en octobre-novembre; elle atteint son plein développement au cours de l'hiver, et, dans les cas observés, la récolte de janvier-février a été en grande partie anéantie.

Les premiers symptômes visibles, accompagnés d'une forte diminution de vigueur des plantes atteintes, apparaissent sur les feuilles. Celles-ci restent de taille réduite et les jeunes folioles deviennent plus ou moins chlorotiques, présentent un aspect enroulé ou gaufré, et sont cassantes.

Ce rabougrissement des parties émergées est toujours accompagné d'une déformation des racines. Leur longueur est considérablement diminuée; elles sont courbes et tordues (d'où le nom anglais de la maladie); elles sont renflées à l'extrémité ainsi qu'au niveau des courbures. En outre, leur nombre est réduit d'environ 75 %.

Des racines secondaires peuvent alors se développer, mais elles sont à leur tour attaquées et déformées.

Lorsque la maladie a atteint son plein développement, souvent la base de la tige du Cresson pourrit, ce qui entraîne une rupture. Les plantes ainsi détachées flottent et suivent le courant de l'eau.

Les plantes restées en place reprennent de la vigueur à partir du mois d'avril. Mais les racines émises alors sont contaminées et présentent également des déformations.

L'agent pathogène. — Spencer et Glasscook ont reconnu que la maladie étant provoquée par un champignon parasite, qui est probablement une espèce du genre *Spongospora*. Les deux formes rencontrées par ces auteurs l'ont été également sur les plantes que nous avons examinées : des zoosporanges et des balles de spores alvéolées creuses rappelant une éponge.

Ce champignon, dont la position systématique, encore incertaine, demande une étude plus poussée, est aquatique. Il appartient à la classe

des Archimycètes. D'après Spencer, il s'écoule 8 à 10 jours entre l'infection et la libération des premières zoospores dans les conditions du laboratoire.

Les hôtes de ce parasite connus actuellement, sont : *Nasturtium officinale* R. Br. et l'hybride *Nasturtium uniseriatum* Howard et Manton × *N. officinale* R. Br.

Importance économique. — La rapidité avec laquelle le parasite se développe dans les racines et émet des zoospores dans l'eau de la cressonnière peut expliquer la facile extension de la maladie dans une zone contaminée. Celle-ci, inconnue l'année précédente, prend immédiatement des proportions inquiétantes.

En Angleterre, où la maladie est connue depuis une dizaine d'années, on estime que la diminution de la production en Cresson est de plus de 30 %.

Moyens à mettre en œuvre contre le parasite. — En dehors des méthodes prophylactiques pouvant être préconisées pour limiter l'extension de la maladie, aucune méthode de lutte précise ne peut être encore donnée. Toutefois, il a été reconnu (²) que le zinc gênait et même empêchait le développement du parasite.

La principale difficulté réside dans l'application efficace d'un traitement sur une plante aquatique vivant dans une eau constamment renouvelée.

Il reste également des inconnues dans le cycle complet de développement du champignon. Des études seront entreprises dans ce sens, afin de préciser la période du maximum d'efficacité d'un traitement.

(¹) D. M. Spencer et H. H. Glasscook, *Plant Pathology*, 2, 1953, p. 1.
(²) J. A. Tomlinson, *Nature*, London, 178, n° 4545, 1956, p. 1301-1302.

(*Station Centrale de Pathologie végétale, I. N. R. A., Versailles.*)

PHYSIOLOGIE. — *Activité gonadotrope du colostrum humain.*

Note de MM. **Marcel Ribon** et **André Veillet**, présentée par M. Louis Fage.

Dans de récentes communications, Romani et Mlle Quantius (¹), Moreau et coll. (²), ont montré qu'un extrait insaponifiable de colostrum de Vache possédait une action antigonadotrope; cet extrait s'opposerait à l'effet ultérieur des gonadostimulines chez la Lapine et la Souris impubère, provoquant en outre, chez ce dernier animal, une nette régression pondérale du tractus génital.

Or, des travaux déjà anciens, résumés et repris par Konsuloff (³) indiquaient l'existence probable d'hormone gonadotrope dans le colostrum humain et, à un degré moins net, dans le colostrum de Vache. Cette notion fut niée par certains auteurs et tomba dans l'oubli. Courrier (⁴) n'en fait

pas mention dans son livre : *Endocrinologie de la gestation* et il est probable que l'absence de recherches concernant cette question tient autant aux difficultés d'utiliser des réactions assez sensibles pour être significatives qu'à l'inconstance des résultats suivant l'espèce considérée.

Nous avons étudié l'activité hormonale du colostrum humain en l'intégrant dans le cadre plus large de la sécrétion lactée pendant les premiers jours du post-partum.

A. Modalités de l'expérimentation. — 1° *Produits étudiés.* — Nous avons utilisé quatre échantillons de lait de Femme recueillis à la Clinique obstétricale de Nancy (Professeur Vermelin) correspondant aux quatre premiers jours du post-partum et résultant chacun du mélange des produits obtenus au tire-lait chez plusieurs accouchées du même jour :

N° 1. Lait colostral du 1er jour obtenu dans un délai de 0 à 24 h après l'accouchement;

N° 2. Lait du 2e jour (délai de 24 à 48 h après l'accouchement);

N° 3. Lait du 3e jour (délai de 48 à 72 h);

N° 4. Lait du 4e jour (délai de 78 à 96 h).

Chaque échantillon est acidifié à pH 4 à l'acide acétique, écrémé par double centrifugation, puis ramené à pH 7 au moyen d'une solution de soude. Le liquide opalescent obtenu est très homogène et peut être directement injecté aux animaux d'expérience.

2° *Méthodes biologiques utilisées.* — Nous avons étudié l'action du colostrum sur le tractus génital de la Ratte impubère au moyen des deux réactions macroscopiques suivantes :

a. Test de l'hyperhémie ovarienne de la Ratte impubère. — Nous l'utilisons habituellement pour le dosage des gonadotrophines choriales dans le sérum ou l'urine de la Femme enceinte; cette réaction, simple et rapide, n'exige qu'une seule injection sous-cutanée et se lit dans un délai de 24 h. L'unité « Ratte-hyperhémiée » (r. h.) équivaut approximativement à une unité internationale de gonadotrophine choriale.

b. Test de maturation ovarienne de la Ratte impubère. — Nous l'utilisons quand la concentration en hormone gonadotrope est trop faible pour obtenir la réaction précédente. Le produit est injecté en trois fractions espacées de 24 h. La lecture est pratiquée 72 h après la première injection et le test est positif si les ovaires présentent plusieurs follicules en voie de maturation ou mûres avec, comme corollaire, les cornes utérines distendues par du liquide. L'unité « Ratte-maturation » (r. m.) est, comme l'un de nous l'a montré [5], reliée à l'unité précédente par la relation suivante : 1 unité r. h. = 2 à 3 unités r. m.

B. Résultats des dosages effectués. — Plusieurs séries de mesures ont été faites entre février et juillet 1957 et les moyennes obtenues pour chaque échantillon sont récapitulées dans le tableau I ci-après.

TABLEAU I.

Échantillons n°	Hyperhémie positive (ml).	Maturation positive (ml × 3).	Pouvoir gonadotrope (en unités r.m./l).
1	3	0,2	1 600
2	Néant	0,5	700
3	»	1,0	300
4	»	1,6	200

La réaction d'hyperhémie n'a été obtenue que dans l'échantillon n° 1; la réaction de maturation a été positive dans tous les cas et les doses limites indiquées permettent d'exprimer le pouvoir gonadotrope en unité r. m. par litre de produit brut.

Des expériences de contrôle ont été faites pour éliminer l'hypothèse d'une intervention possible des œstrogènes dans la réaction de maturation : après maintien pendant 45 mn au bain-marie bouillant, le lait colostral du premier jour perd tout pouvoir gonadotrope et, inversement, ce pouvoir demeure intact après entraînement des œstrogènes par un lavage prolongé à l'éther.

C. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — Contrairement aux autres Mammifères, la Femme conserve, jusqu'à l'accouchement, un taux de gonadotrophines choriales assez variable pouvant atteindre, dans près d'un tiers des cas, des valeurs élevées de l'ordre de 20 000 unités r. h. par litre de sérum ou d'urine. La production cesse subitement avec le décollement placentaire et l'excrétion urinaire des gonadotrophines s'abaisse graduellement au cours du post-partum. Le dosage quotidien du pouvoir gonadotrope-urinaire exprimé en unités r. h. par 24 h nous permet de considérer les modalités moyennes de cette régression pour un groupe de cinq sujets ayant présenté, au début de l'accouchement, des taux de gonadotrophines sériques, aux environs de 20 000 unités r. h. par litre. Nous avons utilisé le test rapide d'hyperhémie ovarienne sur les urines émises du 2e au 7e jour du post-partum, en extrayant les gonadotrophines par précipitation alcoolique lorsque la concentration hormonale devenait insuffisante pour réaliser le test sur l'urine pure. Le tableau II juxtapose les taux de gonadotrophines urinaires exprimés en unité r. h. par 24 h et ceux précédemment signalés dans le lait des quatre premiers jours exprimés en unités r. m. par litre de lait.

Ce tableau montre que les gonadotrophines choriales dont la production cesse dès l'accouchement, achèvent de s'éliminer par les reins et les glandes mammaires, la plus grande partie étant excrétée par les reins au cours des premiers jours du post-partum.

Tableau II.

Jours du post-partum.	Gonadotrophines urinaires (r. h./24 h).	Gonadotrophines du lait (r. m./l.).
1er jour	–	1 600
2e »	3 000	700
3e »	1 800	300
4e »	400	200
5e »	250	Indosable
6e »	120	»
7e »	60	»

On s'explique alors facilement que le lait colostral de Vache ne puisse présenter une telle action gonadostimulante puisque la production de gonadotrophines choriales cesse chez cet animal très longtemps avant la mise-bas. La Femme paraît donc représenter un cas unique d'excrétion importante de gonadotrophines dans le lait durant les premiers jours du post-partum.

(1) *C. R. Soc. Biol.*, 1955.
(2) *Presse médicale*, n° **68**, 1956, p. 1545.
(3) *Endokrinologie*, **13**, 1933-1934, p. 27.
(4) Masson et Cie, Paris, 1945.
(5) Vermelin, Ribon et Mersch, *Bulletin de la Fédération des Sociétés de Gynécologie et d'Obstétrique*, **7**, 1955, p. 216.

ENDOCRINOLOGIE. — *La zone X de la cortico-surrénale chez les souris de souches pures*. Note de M. **Edvart Sakiz**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans quelques publications précédentes (1), nous avons étudié la zone X de la cortico-surrénale chez la Souris, en particulier chez la femelle non gestante et chez le mâle castré à l'âge de 21 jours. Au cours de nos expériences, tous les animaux ont été sacrifiés à 40 jours d'âge environ. Ils présentaient tous des zones X sans aucun signe de dégénérescence.

Nous avons montré le comportement particulier de cette zone X sous l'action de la cortisone. Cette substance, qui produit une atrophie très marquée de la région fasciculée, n'a pas d'action nocive sur la zone X, elle semble au contraire l'hypertrophier. Cependant, quand, au cours de la gestation, la zone X dégénère, la cortisone se montre incapable de s'opposer à sa disparition.

Dans le présent travail, nous voulons insister à nouveau sur l'évolution de la zone X en prenant comme matériel des animaux appartenant à plusieurs souches pures.

L'évolution de cette zone chez la *femelle* est parfaitement connue depuis les travaux d'Evelyn Howard en 1927 [2]. Cet auteur a montré qu'elle est très compacte et non vacuolisée jusqu'à l'âge de 40 jours environ; on voit ensuite apparaître une vacuolisation. Il est très rare de rencontrer des zones X non vacuolisées après 60 jours, et, à l'âge de 80 jours, les surrénales peuvent être déjà dépourvues de cette zone. Howard décrit minutieusement ce processus de vacuolisation, qui atteint d'abord des cellules isolées, puis s'étend graduellement à toute la zone X devenue une masse de larges vacuoles entourant la région médullaire. La cellule en voie de vacuolisation est tout d'abord chargée de petits globules qui se fusionnent pour former une vacuole unique occupant toute la cellule. Les vacuoles se colorent intensément par le Soudan III d'après Howard; il semble qu'il s'agisse d'une dégénérescence graisseuse.

Nous avons étudié cette évolution sur des souris de plusieurs souches pures. Les sept souches suivantes ont été étudiées : RFM, AKIR, SWISS, CF1, C3 H He/A, CFW, RAP. Chaque souche est composée de 20 souris : 10 mâles et 10 femelles. Les animaux sont sacrifiés par lots aux âges de 34, 50, 70 et 90 jours. Les surrénales et les tractus génitaux sont prélevés, fixés au Bouin et examinés histologiquement.

Chez le *mâle*, à l'âge de 34 jours, il n'y a plus aucune trace de zone X dans toutes les lignées. Chez la *femelle* de même âge, la zone X est intacte dans toutes les souches. Mais chez la femelle de 70 jours, on trouve des signes de dégénérescence dans cinq souches sur les sept étudiées. Cette dégénérescence est très marquée à l'âge de 90 jours et, dans la souche RAP, la zone X a complètement disparu. Par contre, les deux souches SWISS, C3 H He/A présentent une zone X intacte à 70 jours et même à 90 jours.

Nous insistons donc sur les variations qui séparent les différentes souches quant à la disparition de la zone X chez la femelle vierge.

On a mentionné [3] que la castration de la souris *mâle* adulte peut faire réapparaître une zone X qui est d'ailleurs inconstante et peu développée. Nous avons repris cette expérience. Nous castrons des souris mâles à l'âge de 34 jours; à cette époque, leur zone X a disparu, on trouve à sa place une mince capsule péri-médullaire. Ces animaux ont été autopsiés à l'âge de 90 jours. Leurs surrénales présentent alors des zones X extrêmement développées, très denses, sans vacuoles, enveloppant complètement la médullaire. Quand la castration est effectuée à l'âge de 44 jours, la réapparition de la zone X est beaucoup moins nette. Il est évident que cette réapparition est soumise à l'influence de l'âge au moment de la castration.

Nous avons castré aussi des souris *femelles* à l'âge de 34 jours, alors que leur zone X est bien développée. Sacrifiés à l'âge de 90 jours, ces animaux avaient des surrénales à zone X épaisse et sans vacuoles dans les sept souches étudiées. Il semble que la castration de la femelle ait retardé la

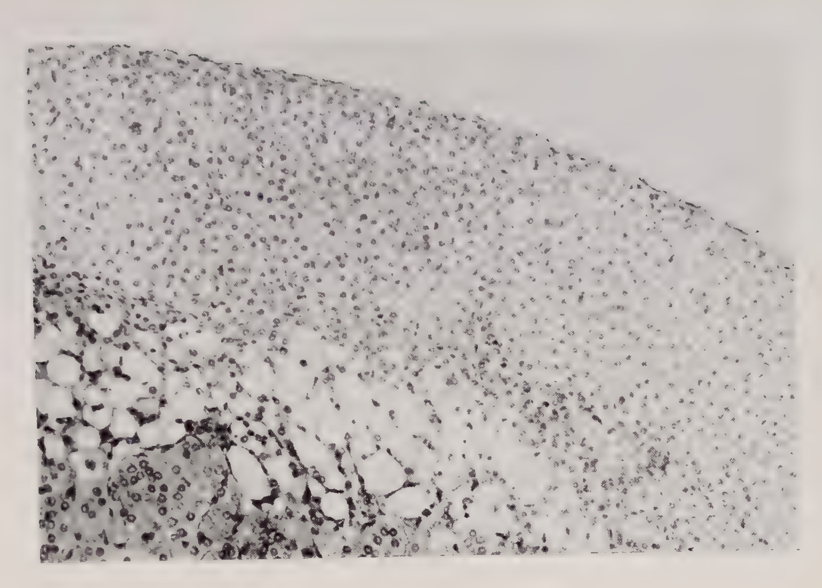


Fig. 1. — Cortico-surrénale. Souris femelle normale âgée de 90 jours (souche AKIR) : vacuolisation de la zone X.

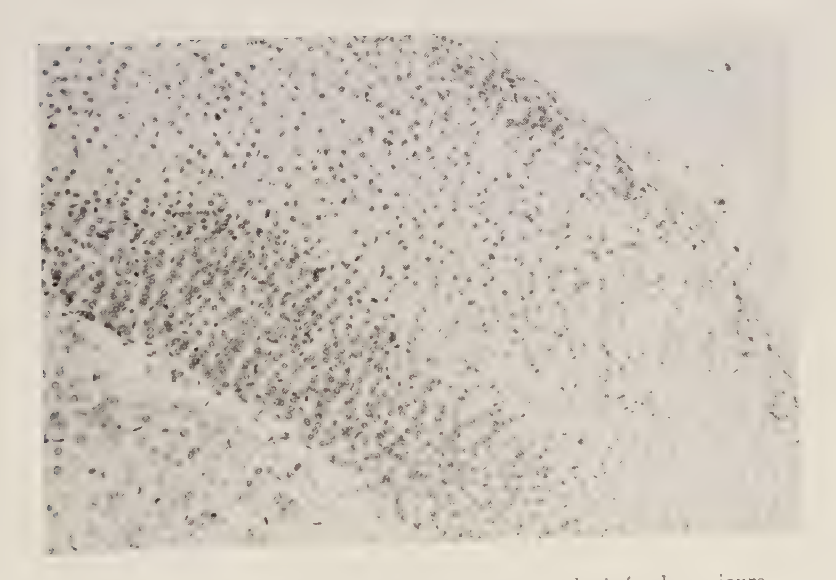


Fig. 2. — Cortico-surrénale. Souris femelle normale âgée de 90 jours (souche SWISS) : la zone X intacte.

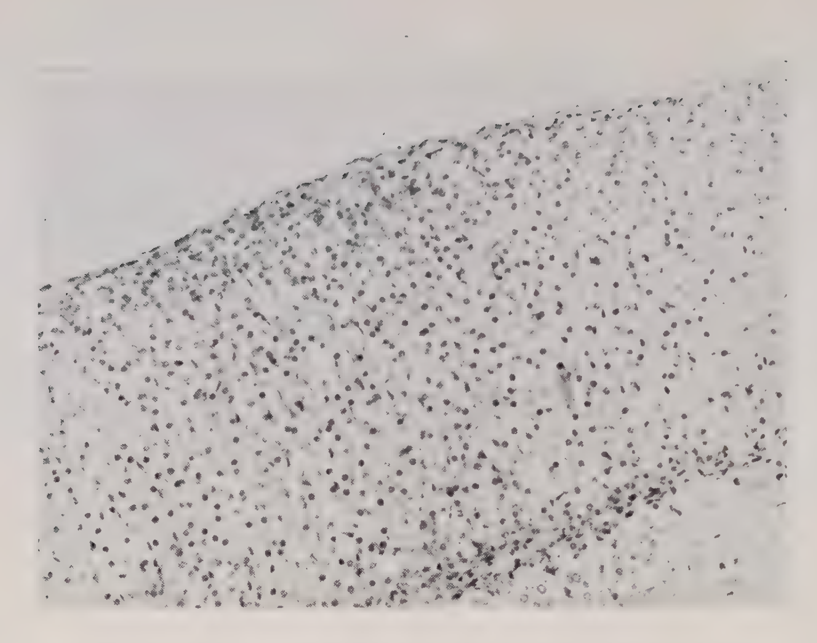


Fig. 3. — Cortico-surrénale. Souris femelle normale âgée de 90 jours (souche RAP) : la zone X a disparu.

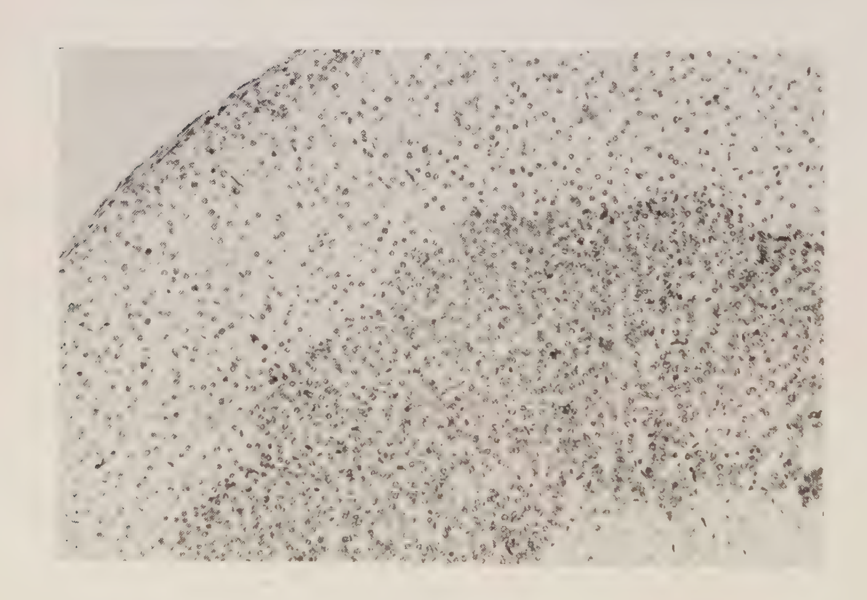


Fig. 4. — Cortico-surrénale. Souris femelle âgée de 90 jours et castrée à l'âge de 34 jours (souche RAP) la zone X est très développée.

dégénérescence de la zone X. Nous rappelons que, chez les souris normales de 90 jours, la zone X est très vacuolisée ou a disparu dans cinq de ces souches.

Nous aboutissons donc aux *conclusions suivantes :*

Nous confirmons les travaux de Howard sur la dégénérescence spontanée par vacuolisation de la zone X chez la souris femelle non gestante. Mais nous faisons remarquer que cette dégénérescence ne frappe pas uniformément toutes les souches. Une telle différence dans l'évolution ne doit pas échapper aux chercheurs qui étudient la cortico-surrénale.

Chez le mâle, la zone X a entièrement disparu à l'âge de 34 jours, quand la puberté est à peine atteinte. La castration à cet âge détermine la réapparition d'une importante zone X.

Chez la femelle castrée à 34 jours, la zone X n'a pas dégénéré dans les conditions de nos expériences. Connaissant l'action involutive de la testostérone sur la zone X, nous pouvons nous demander si l'ovaire de la femelle vierge n'est pas capable de secréter un androgène à partir d'un certain âge.

(1) E. SAKIZ, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1222; 149, 1955, p. 513.

(2) E. HOWARD, *Amer. J. Anat.*, 40, 1927, p. 251.

(3) E. HOWARD, *Amer. J. Anat.*, 119, 1937, p. 339.

(*Laboratoire de Morphologie Expérimentale et d'Endocrinologie du Collège de France.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Influence d'un abaissement de la température d'incubation sur la thyroïde de l'embryon de Poulet en fin d'incubation.* Note (*) de Mme **ANDRÉE TIXIER-VIDAL** (1), présentée par M. Robert Courrier.

Chez des embryons de race Plymouth, soumis de 17 à 20 jours d'incubation à un abaissement de la température d'incubation de 10°, la thyroïde présente, à la fin du traitement, les signes histologiques d'une forte stimulation.

Si de nombreux faits mettent en évidence l'existence de la fonction thyroïdienne et de la fonction thyréotrope de l'hypophyse embryonnaire chez le Poulet, on sait encore très peu de chose sur l'utilisation des hormones thyroïdiennes par l'embryon. Au cours de la vie postnatale, chez l'homéotherme, on sait par de nombreux travaux, que la thyroïde joue un rôle important dans la thermorégulation [bibliographie de O. Thibault, 1949 (2)]. Les données histologiques sur l'évolution de la thyroïde chez les animaux soumis au froid apportent une contribution ancienne et importante à ce problème. Nous avons donc recherché l'influence éventuelle d'un abaissement de la température d'incubation sur la thyroïde de l'embryon de

Poulet en fin de développement. A notre connaissance, ce problème n'a pas encore été abordé chez l'embryon des Vertébrés homéothermes.

Le protocole expérimental est le suivant. Des œufs de race Plymouth sont mis en couveuse le 6 juillet, à la température de 38°. Le 23 juillet, 45 œufs, soit 45 embryons âgés de 17 jours sont répartis en deux lots; 15 d'entre eux sont maintenus dans la couveuse initiale; 30 autres sont placés dans une étuve dont la température est fixée à 27-28° et l'atmosphère humidifiée. L'autopsie est pratiquée en trois temps, à 19 jours, 20 jours et 20 jours + 6 h d'incubation, soit après 2 jours, 3 jours et 3 jours + 6 h de séjour dans une atmosphère refroidie. Chaque embryon débarrassé des annexes est pesé; les thyroïdes disséquées à la loupe, sont pesées à 1/10e de milligramme près. Ces glandes sont fixées au Carnoy et au Bouin-Hollande, coupées à 5 μ et colorées par la méthode de Mac Manus et l'hémalun. On effectue, en outre, pour les thyroïdes d'embryon de 20 jours, sur une coupe médiane, la mesure du pourcentage de colloïde et de la hauteur moyenne de l'épithélium.

Embryons de 19 jours

(soumis pendant 48 h à un abaissement de température de 10°).

	Nombre de cas.	Poids corporel (g).	Poids thyroïdien (mg).	R = poids thyroïdien par gramme de poids corporel.
Témoins...............	5	24 ± 0,8	3,6 ± 0,3	0,15
Traités................	8	20 ± 0,8	3,1 ± 0,2	0,15

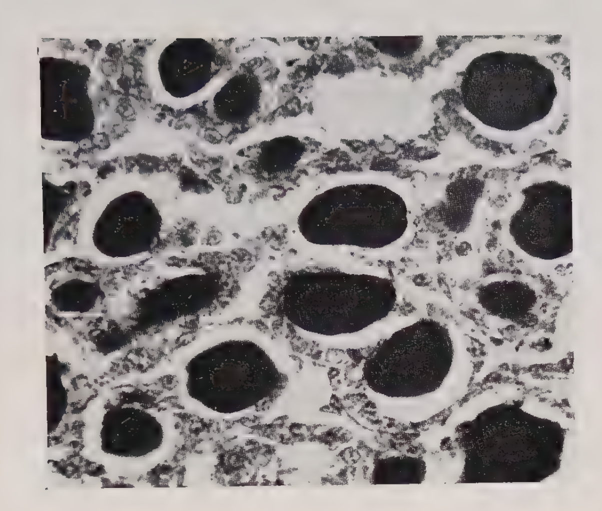
La croissance corporelle est freinée, le poids relatif des thyroïdes n'est pas modifié. L'étude histologique des thyroïdes révèle entre témoins et traités des différences minimes : épithélium thyroïdien légèrement plus haut chez les traités; on remarque que la différenciation thyroïdienne s'est poursuivie normalement. La mortalité expérimentale est nulle.

Embryons de 20 jours

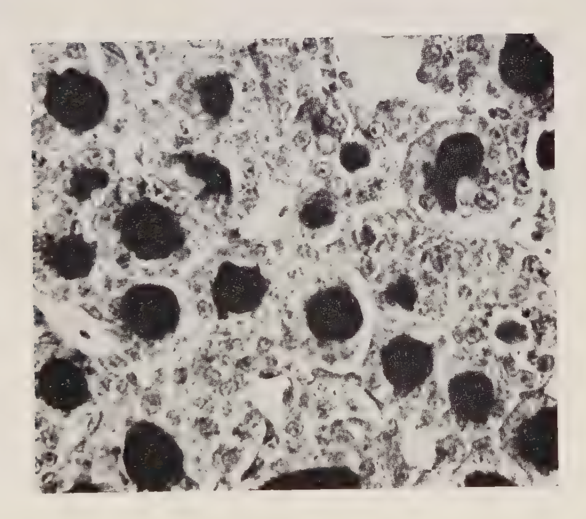
(soumis pendant 3 jours à l'abaissement de température de 10°).

	Nombre de cas.	Poids corporel (g).	Poids thyroïdien (mg).	R.	% de colloïde.	Hauteur épithéliale (μ).
Témoins............	4	29 ± 0,8	3,5 ± 0,4	0,12	50 ± 1,5	3,5 ± 0,5
Traités (20 j)........	8	21 ± 0,9	3,3 ± 0,5	0,15	28 ± 3	6,5 ± 0,5
Traités (20 j + 6 h)...	7	21,5 ± 1	3,2 ± 0,2	0,14	16 ± 1,8	8 ± 0,4

On constate que la croissance corporelle est très ralentie. La mortalité expérimentale, nulle chez les embryons autopsiés à 20 jours, devient importante au cours des six dernières heures de l'expérience : 7 embryons sont morts sur les 15 survivants.



Normal.



Traité.

Thyroïde d'embryon de 20 jours, normal ou soumis à un abaissement de la température d'incubation de 10° depuis le 17e jour d'incubation. (Carnoy, Mac Manus, hémalun. × 480).

On observe, malgré une action discrète sur le poids relatif des thyroïdes, des différences extrêmement nettes quant à l'aspect histologique des thyroïdes. La raréfaction de la colloïde et l'augmentation de la hauteur moyenne de l'épithélium s'accompagnent d'une augmentation des mitoses et de l'abondance des gouttelettes intracellulaires de colloïde. Tous ces faits constituent le tableau classique d'une stimulation thyréotrope intense de la thyroïde.

On peut, au moins provisoirement, interpréter ces faits de la façon suivante. L'abaissement de la température d'incubation entraîne une utilisation accrue des hormones thyroïdiennes au niveau des récepteurs hormonaux; il se produit vraisemblablement une chute du taux de ces hormones dans le milieu circulant, responsable d'une décharge d'hormone thyréotrope, d'où l'aspect des thyroïdes à la fin du traitement. Cette interprétation appelle une exploration biochimique de la fonction thyroïdienne.

On remarque que l'influence d'un abaissement de la température d'incubation sur la thyroïde embryonnaire du Poulet est, dans l'ensemble, comparable à l'effet exercé par le froid sur la thyroïde des homéothermes au cours de la vie postnatale, aussi bien chez les Mammifères que chez les Oiseaux [Ring (3), Voitkevitch (4)]. Par contre, chez le têtard de Xénope, c'est-à-dire chez une larve de Poïkilotherme, un abaissement de 7° de la température d'élevage arrête irréversiblement la métamorphose, freine la différenciation thyroïdienne et hypophysaire et ralentit la fonction thyroïdienne [Saxén et coll. (5)]. De ces rapprochements, on peut conclure que la thyroïde de l'embryon de Poulet en fin d'incubation se comporte déjà comme celle d'un homéotherme. L'homéothermie semble donc s'installer au cours de la vie embryonnaire; il serait intéressant d'en établir les limites et le mécanisme.

(*) Séance du 24 février 1958.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle C. Vignon, biologiste adjointe du C.N.R.S.

(2) *Rev. Canad. Biol.*, 8, 1949, p. 3.

(3) *Amer. J. Physiol.*, 125, 1939, p. 244.

(4) *Trans. Conf. Med. Biol.*, 29, 1937, p. 257.

(5) L. Saxen, E. Saxen, S. Toivonen et K. Salimaki, *Ann. Zool. Soc. Vanamo*, 18, n° 4, 1957.

(*Laboratoire d'Histophysiologie, Collège de France.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Toxicité de l'estragole et des anétholes (cis et trans).* Note de M. **Fernand Caujolle** et Mlle **Denise Meynier**, présentée par M. René Fabre.

Le cis-anéthole, isolé par Naves et coll., détermine des effets toxiques dix à vingt fois plus accusés que ceux du trans-anéthole; diverses utilisations des anétholes doivent donc tendre à exclure le cis-anéthole.

Un travail récent de Y. R. Naves, P. Ardizio et C. Favre a conduit à l'isolement du cis-anéthole, dont les caractéristiques physiques et organoleptiques sont nettement distinctes de celles du trans-anéthole et de l'estragole. Grâce aux échantillons très purs qu'ont bien voulu nous adresser Y. R. Naves et ses collaborateurs, nous avons pu étudier la toxicité immédiate et différée du couple des anétholes, que nous avons confrontée avec celle de l'estragole.

Les substances utilisées répondaient aux caractéristiques ci-après :

	$É_{2,3}$ (°C).	Cong(°C).	$d_{20°}$.	n_D^{20}.
Cis-anéthole	79-79,5	−22,5	0,9878	1,55455
Trans-anéthole	81-81,5	+21,35	0,9883	1,56145
Estragole	76-77	–	0,9612	1,51690

Nos essais ont été réalisés par administration intrapéritonéale à des souris blanches (var. Swiss) de 20 (± 1) g et à des rats blancs (var. Berkenhout) de 180 (± 5) g; environ 650 souris et 480 rats ont été utilisés. Les résultats sont résumés dans les tableaux ci-après :

Quantités administrées (g/kg).	Durée des épreuves.									
	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	5 h.	6 h.	12 h.	1 j.	3 j.	20 j.
Essais sur le Rat.										
Série du cis-anéthole.										
0,05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,06	0	0	0	0	10	20	20	20	20	20
0,075	0	0	0	0	30	50	50	50	50	50
0,125	0	0	0	20	50	90	90	90	90	90
0,15	0	0	0	30	80	100	100	100	100	100
0,20	0	0	0	70	100	100	100	100	100	100
0,50	0	0	60	100	100	100	100	100	100	100
Série du trans-anéthole.										
0,40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,50	0	0	0	0	0	0	10	20	20	20
1,00	0	0	0	0	0	0	10	20	20	20
2,00	0	0	0	0	0	10	10	20	50	50
3,00	0	0	0	0	0	0	10	50	50	50
4,00	0	0	10	50	60	100	100	100	100	100
5,00	0	10	10	30	100	100	100	100	100	100
10,00	70	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Série de l'estragole.										
0,29	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,38	0	0	0	0	0	0	0	0	10	10
0,58	0	0	0	0	0	0	0	10	20	20
1,15	0	0	0	0	0	0	10	60	100	100
1,44	0	0	0	0	0	0	20	70	100	100
2,88	0	0	10	10	20	20	70	100	100	100
3,845	30	60	70	80	80	80	100	100	100	100
4,81	50	80	100	100	100	100	100	100	100	100

Quantités administrées (g/kg).	Durée des épreuves.									
	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	5 h.	6 h.	12 h.	1 j.	3 j.	20 j.
Essais sur la Souris.										
Série du cis-anéthole.										
0,05........	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,06........	0	0	20	20	20	20	20	20	20	20
0,075.......	0	10	20	40	50	50	50	50	50	50
0,10........	0	0	10	30	50	60	60	60	60	60
0,125.......	0	30	50	70	80	80	80	80	80	80
0,15........	0	80	80	90	90	90	90	90	90	90
0,25........	40	60	80	100	100	100	100	100	100	100
5,00........	80	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Série du trans-anéthole.										
0,50........	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,70........	0	0	0	0	0	0	0	10	10	10
1,00........	0	0	0	0	0	0	10	30	30	30
1,50........	0	0	0	0	0	10	30	50	50	50
2,00........	10	30	40	50	50	60	80	100	100	100
3,00........	20	40	50	80	90	90	100	100	100	100
5,00........	60	100	100	100	100	100	100	100	100	100
10,00........	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Série de l'estragole.										
0,19........	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,24........	0	0	0	0	0	0	0	0	30	30
0,38........	0	0	0	0	0	0	0	20	60	60
0,67........	0	0	0	0	0	0	0	0	100	100
1,15........	0	0	0	0	0	0	0	30	100	100
2,40........	0	0	0	0	10	10	70	100	100	100
3,845.......	0	0	0	0	0	10	90	100	100	100
4,81........	10	50	100	100	100	100	100	100	100	100

Les constantes caractéristiques de la toxicité en grammes par kilogramme ont pour valeur :

	Substance.	Dose maxima jamais mortelle en 24 h.	DL 50 en 24 h (Kaerber et Behrens).	Dose minima toujours mortelle en 24 h.	Temps de crise.	Dose infraléthale.
Rat	Cis-anéthole....	0,05	0,07	0,15	6 h	0,05
	Trans-anéthole...	0,40	2,67	4,00	24 h	0,40
	Estragole.......	0,29	1,03	1,97	3 jours	0,29
Souris	Cis-anéthole....	0,05	0,095	0,22	6 h	0,05
	Trans-anéthole...	0,50	1,41	2,00	24 h	0,50
	Estragole.......	0,24	1,26	1,92	3 jours	0,19

Ces résultats font apparaître que la toxicité du cis-anéthole est très supérieure à celle du trans-anéthole pour le Rat et la Souris. L'intoxication au cis-anéthole détermine peu avant la mort des crises d'agitation (Rat) ou même des convulsions (Souris). Les effets de type stupéfiant provoqués par l'estragole et le trans-anéthole sont voisins.

Quelques essais réalisés sur le Chien chloralosé révèlent également une agressivité plus marquée du cis-anéthole.

Ces données sont d'importance considérable au point de vue des utilisations de l'anéthole; il convient d'écarter des applications alimentaires, pharmaceutiques et industrielles le cis-anéthole au bénéfice du trans-anéthole.

Une autre conclusion intéressante se dégage de la confrontation des toxicités des anéthols avec celle de l'estragole : la stéréoisomérie due à la liaison éthylénique peut déterminer des transformations plus profondes à la réceptivité biologique que le déplacement de la liaison lui-même; cette considération témoigne de l'intérêt scientifique qui s'attache à l'étude systématique de la stéréoisomérie vraie sur le plan biologique.

(*Laboratoire de Pharmacie, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Toulouse.*)

PARASITOLOGIE. — *La cortisone peut inhiber la résistance à la réinfestation des souris parasitées par des* Hymenolepis nana fraterna *adultes*. Note de M. **Émile-Auguste Roman**, présentée par M. Émile Roubaud.

Des souris traitées à l'acétate d'hydrocortisone ont contracté une nouvelle infestation par le Cestode *Hymenolepis nana fraterna*, après avoir guéri d'une première infestation.

Depuis le travail de Ch. Joyeux [1], aucun expérimentateur n'a pu réinfester des rongeurs non sensibilisés hébergeant des adultes d'*Hymenolepis nana fraterna* Stiles. J. T. Hearin [2] a précisé que, dans ces conditions, la résistance à une seconde pénétration d'helminthes de cette espèce est totale, à partir du lendemain du jour où s'est effectuée la première. Toutefois, E. Brumpt [3] et A. V. Hunninen [4] ont respectivement signalé que cette prémunition peut être inhibée chez l'animal simultanément parasité par des Nématodes du genre *Strongyloides*, ou atteint en même temps d'infection bactérienne grave.

J'ai constaté des réinfestations spontanées chez deux souris blanches (race albinos de *Mus musculus* L.), hébergeant des *H. nana fraterna* adultes, respectivement traitées par 60 et 20 mg d'acétate d'hydrocortisone, en réussissant à faire évoluer, dans leur organisme, *Strongyloides ratti* Sandground ; chez l'une, âgée d'environ un mois, chez qui de nombreux

nématodes se sont développés jusqu'à un stade avancé, j'ai fait la preuve d'une seconde infestation par le Cestode, du fait de la présence d'innombrables cysticercoïdes dans la première moitié de l'intestin grêle; chez l'autre, déjà adulte, morte avant la pénétration des jeunes « anguillules » dans la muqueuse duodénale, j'ai observé huit des mêmes formes larvaires avant le milieu du jéjunum. Ces constatations, faites sur des rongeurs, chez qui le comportement des *Strongyloides* a été étudié dans un Mémoire antérieur ([5]), ne permettent pas de dissocier, parmi les facteurs susceptibles d'avoir inhibé la résistance à la réinfestation par *H. nana fraterna*, ce qui revenait à l'hormone injectée et au parasitisme simultané de *Str. ratti*.

J'ai depuis effectué, sans l'intervention d' « anguillules », des essais sur six souris blanches de plus de six mois, présentant dans leurs crottes des œufs d'*H. nana fraterna*. Dans une Communication récente, j'ai montré que, sous l'action de la cortisone, les rongeurs neufs de cet âge peuvent être infestés sans difficultés par ce parasite. Toutes les souris de la présente série ont quotidiennement reçu dans le muscle 20 mg d'acétate d'hydrocortisone « Roussel » par kilogramme de poids, pendant toute la semaine précédant la tentative et pendant les quatre jours, où je les ai gardées en observation. Autopsiées à ce moment, elles hébergeaient toutes dans leur intestin des Cestodes adultes.

Chez deux d'entre elles, qui ont pris un repas d'épreuve contenant moins de 100 œufs, il n'a été vu aucune forme jeune d'*Hymenolepis*.

J'ai, par contre, prouvé la réinfestation des quatre dernières, dont l'une a reçu la même quantité d'œufs que les précédentes, tandis que les trois autres absorbaient, en plus, plusieurs anneaux mûrs. Chez deux de ces souris, il a été trouvé, dans le duodénum et le jéjunum, de 100 à 150 cysticercoïdes; dans l'iléon respectivement 6 et 20 *H. nana fraterna* adultes; chez une autre, il a été observé, dans le premier de ces habitats, 200 des mêmes larves et à partir du milieu du grêle plus de 50 helminthes sexuellement mûrs; chez la dernière, il a surtout été vu des jeunes vers de 150 à 400 μ de long, appliqués contre la paroi de la totalité du grêle, à l'exception de son premier cinquième; ils coexistaient dans l'iléon avec une dizaine de Cestodes entièrement développés.

Si, chez ce dernier animal, il s'est probablement agi d'une réinfestation spontanée, chez les trois autres rongeurs positifs l'âge des stades larvaires trouvés correspond à la date du repas d'épreuve. Les insuccès, rapportés chez les deux premières souris, proviennent peut-être de ce que l'une et l'autre avaient reçu une quantité insuffisante d'embryophores. A. V. Hunninen ([7]) admet, en effet, que normalement moins de 5 % des œufs ingérés deviennent des cysticercoïdes.

En admettant que l'évolution directe d'*Hymenolepis nana fraterna*

dure 19 jours, depuis l'absorption, par l'hôte, d'embryophores jusqu'à la formation d'anneaux produisant des œufs mûrs, les observations des quatre souris précédentes, dont l'examen coprologique était positif au moins 9 jours avant le repas d'épreuve, montre que, sous l'action de l'hormone, la réinfestation est possible au moins quatre semaines après la première infestation.

(1) *Bull. biol.*, suppl. 2, 1920.
(2) *Amer. J. Hygien*, (D), 33, n° 3, 1941, p. 71-87.
(3) *Arch. Zool. experim.*, 75, 2e vol. jubil., 1933, p. 235-246.
(4) *J. Parasitol.*, 22, 1936, p. 84-87.
(5) *Ann. Parisatol.*, 31, nos 5-6, 1956, p. 552-571.
(6) *Communication à la Réunion lyonnaise de Biologie*, janvier 1958.
(7) *Amer. J. Hygien*, 22, 1935, p. 414-443.

(*Laboratoire de Parasitologie de l'Université de Lyon.*)

PARASITOLOGIE. — *Filaire humaine et Filaire de Lémurien à Madagascar.* Note de MM. **Alain G. Chabaud** et **Édouard R. Brygoo**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Deux nouvelles Microfilaires ont été décrites récemment à Madagascar. L'une (1) est l'embryon de *Dipetalonema petteri*, parasite de *Lepilemur ruficaudatus* Grandid.; l'autre (2, 3), dont l'adulte reste inconnu, est parasite de l'Homme et a été nommée *Wuchereria brancrofti* var. *vauceli*. Les descriptions originales ne permettent pas de différencier nettement ces deux Microfilaires, et l'on peut même constater l'existence d'éléments qui concordent de façon frappante, en particulier la structure granuleuse du corps interne.

La comparaison des lames qui ont servi à décrire la Microfilaire de *petteri*, et des lames de sang humain riches en *vauceli* montre cependant des différences qui laissent croire *a priori* à deux espèces bien différentes. Sur les gouttes épaisses de *petteri*, les Microfilaires n'ont pas l'aspect sinueux de *vauceli*, mais sont presque rectilignes; en outre, les noyaux somatiques paraissent nettement plus séparés les uns des autres. Cet aspect très différent ne permet cependant pas d'éliminer la possibilité d'une identité entre les deux espèces, car les préparations originales de *petteri* ont été faites sur un Lémurien mort, ayant des Microfilaires mortes, ou au moins immobiles, et cet élément suffit à expliquer les différences constatées précédemment.

Nous avons donc cherché à compléter nos connaissances sur les Filaires des Lémuriens et à connaître la morphologie de leurs Microfilaires sur des préparations faites avec un matériel vivant.

1. *Filaires des Lémuriens.* — L'étude porte sur différents matériaux recueillis essentiellement par J. J. Petter et A. Petter-Rousseaux, et accessoirement par R. Paulian et nous-mêmes. Nous y joindrons quelques éléments recueillis dans la bibliographie.

a. Dipetalonema petteri semble fréquente chez *Lepilemur ruficaudatus*; trois spécimens originaires d'Ankarafantsika et deux spécimens de provenance douteuse sont richement parasités, mais la Filaire n'est pas strictement inféodée à ce Lémurien. Nous l'avons identifié, d'une part, chez *Lemur* (?) *rufus* Edw. et Grandid., provenant de Perrinet, et d'autre part, chez *Microcebus murinus* (Miller), provenant d'Ankarafantsika.

b. Une deuxième Filaire, appartenant probablement au genre *Dirofilaria* a été découverte chez un *Propithecus verreauxi* Grandid. capturé à Behara. Nous ne possédons actuellement qu'une seule femelle en mauvais état, dont la description sera donnée ultérieurement. Cette seconde espèce, facile à reconnaître par la position extraordinairement postérieure de la vulve, possède des embryons que nous n'avons pas pu étudier, mais dont la longueur se rapproche de celles des Microfilaires de *petteri*.

c. Chandler [4] a décrit, chez *Lemur variegatus ruber* Geoffr., *Protofilaria furcata* qui se différencie facilement des espèces précédentes. Le Lémurien provient de Madagascar, mais il a été conservé en captivité à Calcutta et la Filaire n'est pas forcément malgache.

d. Plimmer [5] a signalé deux Microfilaires, l'une chez *Lemur mongoz mongoz* L., l'autre chez *Lemur mongoz coronatus* Gray du parc zoologique de Londres, mais il n'y a pratiquement aucune description, et il n'est pas possible de savoir s'il faut, ou non, les rapprocher de *D. petteri*.

e. Enfin, *Filaria* sp. Ratzel, *Filaria lævis* Creplin et *Filaria sergenti* Mathis et Léger, toutes trois trop peu connues pour pouvoir être classées génériquement, sont parasites de Tarsiers ou de Nycticèbes et n'ont très probablement aucun rapport avec les Filaires malgaches.

En conclusion, il y a au moins deux Filaires différentes chez les Lémuriens malgaches, mais d'après les premières constatations, *D. petteri* semble l'espèce la plus fréquente et la plus répandue.

2. *Données morphologiques complémentaires sur la Microfilaire de D. petteri.* — L'étude originale, faite avec des Microfilaires mortes, a pu être complétée par l'examen de frottis et de gouttes épaisses, faites sur le vivant, à partir du *Lemur rufus* signalé plus haut.

L'attitude en goutte épaisse et l'espacement des noyaux n'ont plus les caractères constatés sur matériel mort, mais prennent, au contraire, ceux de *vauceli*. En outre, une coloration au vert de méthyle-pyronine a permis de préciser que les positions respectives et l'aspect du pore excréteur, de la cellule excrétrice, des quatre cellules génitales et du pore anal sont identiques à ce qui a été décrit pour la Microfilaire humaine. Il n'y a

donc aucun élément qui permette une différenciation morphologique entre les Microfilaires de *petteri* et celles de *vauceli*.

Il faut noter enfin que les caractères épidémiologiques de la filariose humaine à *vauceli*, ainsi que son endémicité stricte à Madagascar, s'accordent bien avec la possibilité d'un réservoir de virus animal spécifiquement malgache.

Nous ne pensons pas que l'identité morphologique de deux Microfilaires puisse permettre de conclure à l'identité des deux Filaires correspondantes, et nous croyons qu'il y a avantage à conserver le nom de *vauceli* tant que l'étude comparée des Filaires adultes n'aura pas été faite.

Cependant, les caractères épidémiologiques de la filariose humaine, la fréquence apparente et le manque de spécificité de *D. petteri*, et surtout l'identité morphologique des deux sortes de Microfilaires sont des éléments importants qui plaident en faveur d'une identité entre la Filaire humaine et la Filaire du Lémurien *D. petteri*.

(1) A. G. Chabaud et M. Th. Choquet, *Ann. Parasit.*, 30, 1955, p. 329.
(2) H. Galliard et E. R. Brygoo, *Bull. Soc. Path. Exot.*, 48, 1955, p. 473.
(3) H. Galliard, E. R. Brygoo et Y. Golvan, *Ann. Parasit.*, 30, 1955, p. 481.
(4) A. C. Chandler, *Proc. U. S. Nat. Mus.*, 75, 1929, p. 1.
(5) H. G. Plimmer, *Proc. Zool. Soc. London*, 1912, p. 406.

IMMUNOLOGIE. — *Induction du phénomène L. E. par l'anticorps anti-acide désoxyribonucléique isolé à partir du sérum de malades atteints de lupus érythémateux disséminé.* Note de MM. **Maxime Seligmann** et **Roger Robineaux**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les anticorps précipitants anti-acide désoxyribonucléique, présents dans le sérum de ces malades, ont pu être isolés à partir du précipité spécifique. Mis en présence de leucocytes normaux et de sérum normal, ils provoquent l'apparition d'un phénomène L. E. typique, avec lyse nucléaire extensive, formation de rosettes et de cellules de Hargraves (étude par microcinématographie en contraste de phase).

L'un de nous, ayant constaté la présence de leuco-précipitines dans le sérum de malades atteints de lupus érythémateux disséminé (L. E. D.), a pu prouver que l'un des constituants leucocytaires réagissant avec ces substances était l'acide désoxyribonucléique (D. N. A.) (1). Par l'épreuve du disque (ring-test), la technique d'Ouchterlony et l'immunoélectrophorèse (2), puis par la fixation du complément (3), il a mis en évidence cette réaction entre D. N. A. et sérum de L. E. D., quelle que soit l'origine (humaine, animale ou bactérienne) de ce D. N. A. Discutant initialement la nature (anticorps ou histone ?) de la substance sérique responsable de cette réaction — dont l'existence a été signalée par d'autres

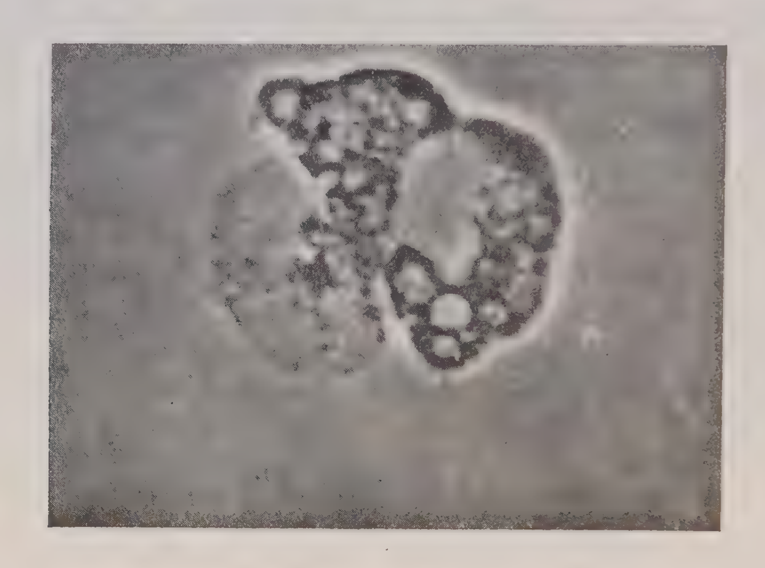
publications simultanées ou postérieures ([4]), ([5]), ([6]) — il a pu ensuite démontrer qu'il s'agit bien d'un anticorps anti-D. N. A. : en particulier, on peut extraire du précipité spécifique une protéine ayant la spécificité immunologique d'une γ-globuline et déterminant avec le D. N. A. une réaction de précipitation ([7]). Nous montrons ici que l'anticorps anti-D.N.A. du sérum de L. E. D., ainsi isolé, est capable de provoquer la formation du phénomène L. E.

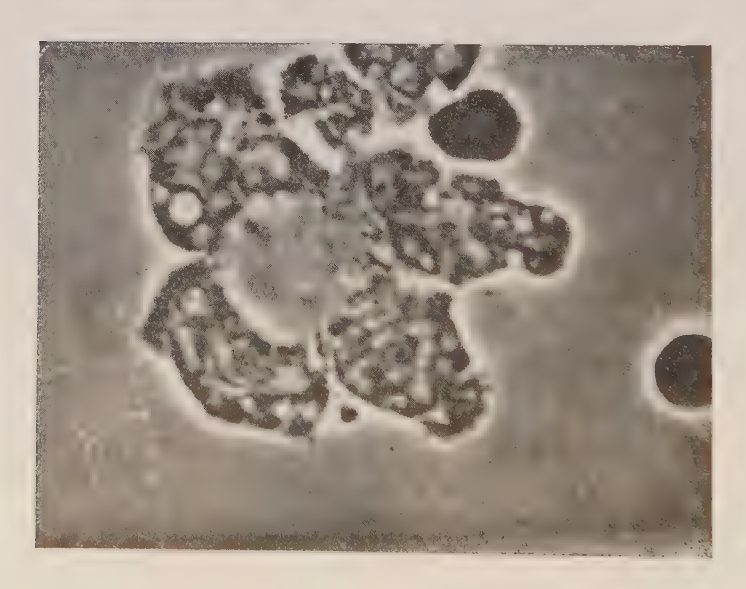
Les précipités spécifiques formés par l'adjonction de D. N. A. (isolé à partir du thymus de veau par M. Barbu) à différents sérums de L. E. D., dans des proportions telles qu'on se trouve dans la zone d'équivalence, sont lavés six fois par l'eau physiologique glacée. La qualité du lavage est contrôlée par ring-test à l'aide d'immunsérums de lapin anti-sérum-albumine et anti-γ-globulines humaines. L'extraction de l'anticorps anti-D. N. A. est réalisée en mettant ce précipité au contact, soit de ClNa 2M à pH 7,8, soit de désoxyribonucléase (Worthington) en solution physiologique en présence de Mg^{++}; cette dernière technique s'est avérée supérieure. A titre de contrôle, des précipités préparés dans les mêmes conditions sont mis au contact d'un volume identique d'une solution physiologique pure ou contenant de la ribonucléase et du Mg^{++}. Les tubes sont laissés 2 h à 37° C avec agitation fréquente, puis une nuit à 18° C. Après centrifugation (et, pour la solution ClNa 2M, dialyse) on a apprécié, à l'épreuve du disque, la présence, dans chacun des surnageants, de sérumalbumine et de γ-globulines à l'aide d'immunsérums de lapins et la présence d'anti-D. N. A. à l'aide de solutions de D. N. A. à faible concentration (1 à 20 μg/ml); pour cette dernière réaction, on a préalablement ajouté aux surnageants renfermant de la désoxyribonucléase du citrate de sodium. Le tableau montre les résultats de ces réactions dans une expérience typique (le titre indiqué est la plus forte dilution du surnageant déterminant une réaction positive).

	Présence de :			
Précipité spécifique repris par	Sérum-albumine.	γ-globulines.	Anti-D. N. A.	Phénomène L. E.
ClNa 0,15 M	—	± (1/2)	—	—
Glycocolle 1 M, pH 7,5				
Ribonucléase + Mg^{++}	—	± (1/2)	—	
Désoxyribonucléase + Mg^{++}	—	++ (1/64)	++ (1/16)	++ (1/8)
ClNa 2M, pH 7,8	—	+ (1/16)	± (1/2)	+ (1/2)

La recherche du phénomène L. E. a été faite selon la méthode préconisée par l'un de nous qui, seule, permet d'en étudier l'aspect dynamique ([8]). Le liquide à examiner est mélangé à parties égales sur une lame à concavité à une suspension de leucocytes normaux lavés puis resuspendus dans le sérum frais du donneur; une très petite goutte de

ce mélange est ensuite placée entre lame et lamelle. La préparation, lutée à la paraffine, est examinée au microscope à contraste de phase (objectif immersion × 90, oculaire 6×). Les enregistrements microcinématogra-





phiques sont effectués sur une installation déjà décrite ([6]). Le délai de lecture optimum se situe entre 30 et 60 mn. Nous avons ainsi constaté, avec les surnageants contenant l'anticorps anti-D. N. A. (tableau), les faits suivants : *a.* existence d'une lyse nucléaire importante de caractère extensif suivie d'une rupture du cytoplasme qui reste le plus souvent attaché au noyau; *b.* présence d'un chimiotactisme positif des leucocytes normaux pour les masses lysées, aboutissant à la constitution d'images en

rosettes; *c.* phagocytose élective de tout ou partie des masses nucléaires lysées aboutissant à la formation de cellules de Hargraves; le polynucléaire qui phagocyte abandonne les restes cytoplasmiques qui entouraient le noyau lysé. Ces faits, illustrés par les photographies ci-contre, sont rigoureusement superposables à ceux observés lorsqu'on fait agir un sérum de L. E. D. sur des leucocytes normaux. Ni les surnageants de contrôle (ne contenant pas l'anticorps anti-D. N. A.), ni une solution témoin renfermant du D. N. A., de la désoxyribonucléase et du Mg^{++}, à des concentrations identiques à celles de nos expériences, n'ont provoqué la formation de ces images caractéristiques. Nous avons noté que la présence de sérum normal frais est indispensable pour que l'anticorps anti-D. N. A., mis au contact de leucocytes normaux lavés, induise le phénomène L. E.; cette constatation incite à envisager le rôle du complément.

La démonstration directe de la production du phénomène L. E. par l'anticorps anti-D. N. A. isolé contraste avec deux faits que nous avions antérieurement observés ([1]), ([2]) : *a.* persistance du phénomène L. E. après épuisement de l'anticorps précipitant anti-D. N. A. des sérums de L. E. D.; *b.* impossibilité de déceler cet anticorps anti-D. N. A. dans quelques sérums de L. E. D. avec lesquels on constate cependant la production du phénomène L. E. Ces apparentes discordances font envisager plusieurs hypothèses qui seront discutées dans une étude synthétique ([7]).

([1]) M. Seligmann, *Vox Sanguinis*, 2, 1957, p. 270.
([2]) M. Seligmann, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 243.
([3]) M. Seligmann et F. Milgrom, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1472.
([4]) P. Miescher et R. Straessle, *Vox Sanguinis*, 2, 1957, p. 283.
([5]) E. Polli, F. Celada et R. Ceppellini, *Bolletino I. S. M.*, 36, 1957, p. 910 et *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 96, 1957, p. 572.
([6]) W. Robbins et coll., *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 96, 1957, p. 575.
([7]) M. Seligmann, *Rev. Franç. Études Clin. et Biol.*, 3, 1958 (à paraître).
([8]) R. Robineaux, *Ann. Inst. Pasteur*, 91, 1956, p. 109.
([9]) R. Robineaux, *Mikroskopie*, 11, 1956, p. 31.

(*Service de Chimie microbienne, Institut Pasteur, Paris.*)

La séance est levée à 16 h 10 m.

R. C.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 21 octobre 1957.)

Note présentée le 14 octobre 1957, de M. *Jacques Guyot*, Réflexions sur l'aptitude à l'emboutissage des tôles minces :

Page 1374, nom de l'auteur, *au lieu de* M. Joseph Guyot, *lire* M. Jacques Guyot.

(*Comptes rendus* du 20 janvier 1958.)

Note présentée le même jour, de Mme *Madeleine Barbier*, Étude spectrale de 401 étoiles situées dans la constellation du Cygne :

Page 380, dans le titre, *au lieu de* Mlle, *lire* Mme.
» 381, 17e ligne, *au lieu de* MacRae et de Morgan, *lire* MacRae, et de Morgan.
» 383, tableau, en tête de la 4e et de la 5e colonne, *au lieu de* Schalén MB-., *lire* Schalén-MB; *au lieu de* Morgan MB-., *lire* Morgan-MB.

Dans la figure 2, un certain nombre de petites taches simulent de faux points dans la partie droite en haut.

TABLE DES ARTICLES

N° 9.

Séance du 3 Mars 1958.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

COMMISSIONS.

PLIS CACHETÉS.

CORRESPONDANCE.

*

CORRESPONDANCE (*suite*).